

# **Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe**

## **Synthese und Cycloadditionsreaktionen**

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

**vorgelegt von  
Marco Stemmler  
aus Würzburg**

**Würzburg 2002**



Eingereicht am: \_\_\_\_\_

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

der Dissertation

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: \_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation „Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe, Synthese und Cycloadditionsreaktionen“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem 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,

Marco Stemmler



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1999 bis September 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. W. A. Schenk angefertigt.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. W. A. Schenk für die Bereitstellung dieses äußerst interessanten Themas bedanken. Ebenso danke ich ihm für seine stete Diskussionsbereitschaft, seine Anregungen und die gewährte Unterstützung, aber auch die von ihm eingeräumte Forschungsfreiheit.

Mein Dank gilt auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das gute Klima und die stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Dieses Arbeitsklima war für mich immer außerordentlich wichtig. Besonders erwähnen und danken möchte ich hierbei meinen Labornachbarn Herrn Dipl. Chem. Stefan Dilsky für die vielen konstruktiven Gespräche, für das zügige Korrekturlesen dieses Manuskriptes und die wenigen schönen Montage, an denen das „Fußballwochenende“ mal richtig ausgegangen ist. Herrn Dr. Matthias Klüglein und Herrn Dipl. Chem. Christian Eichhorn danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Bei Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. R. Bertermann und Frau M. L. Schäfer möchte ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie die Erfüllung zahlreicher Sonderwünsche bedanken.

Frau R. Schedl danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen und Herrn C. P. Kneis für die Elementaranalysen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Schwab danke ich für seine Hilfestellung während der HPLC-Messungen.

Frau Manuela Deppisch möchte ich herzlich für ihre Mithilfe im Zuge ihrer Laborantenausbildung danken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre finanzielle Unterstützung und durch ihren moralischen Beistand während so mancher Prüfung dieses Studium ermöglicht und erleichtert haben.

Ich möchte mich auch bei meinen Freunden bedanken, durch die das Leben sowohl innerhalb als auch außerhalb der Uni nie seinen Reiz verloren hat.

„Last but not least“ möchte ich mich bei meiner Frau Simone für ihre Fürsorge und ihr Verständnis während meines Studiums bedanken. Sie gab mir den notwendigen Halt, die Kraft mich immer wieder zu motivieren und sie musste oft genug meine Launen nach so manchem misslungenem Versuch ertragen.

## **Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

### **Poster:**

W. A. Schenk, S. Dilsky, C. Eichhorn, M. Stemmler, B. Wolfsberger, *IV. International Symposium of the SFB 347*, 20. – 22. September **2000**, Universität Würzburg.

“Transition Metal Complexes of Aliphatic, Aromatic, and  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Thioaldehydes”

W. A. Schenk, C. Eichhorn, M. Stemmler, *GDCh-Jahrestagung Chemie*, 23. – 29. September **2001**, Universität Würzburg.

“Additionreaktionen an kationischen Thioaldehyd-Komplexen des Rutheniums”

M. Stemmler, W. A. Schenk, *XX. International Conference on Organometallic Chemistry*, 7. 12. Juli **2002**, Corfu (Griechenland).

“Cycloaddition Reactions of Ruthenium Complexes of Thiocinnamaldehydes”



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Kenntnisstand.....	3
2.1 Freie Thioaldehyde und Thioketone .....	3
2.1.1 Eigenschaften.....	3
2.1.2 Darstellung.....	5
2.1.3 Reaktionen .....	8
2.2 Übergangsmetall-Thioaldehyd- und Thioketon-Komplexe.....	10
2.2.1 Eigenschaften.....	10
2.2.2 Darstellung.....	11
2.2.3 Reaktionen .....	14
2.3 Diels-Alder-Reaktionen .....	15
2.3.1 Reaktionen freier Thiocarbonyle .....	17
2.3.1.1 Reaktionen als Dienophile.....	17
2.3.1.2 Reaktionen von Thia-1,3-butadienderivaten als Diene.....	18
2.3.2 Reaktionen der Thioaldehydkomplexe .....	23
2.3.3 Reaktionen der Ruthenium-Thiozimaldehydkomplexe.....	25
2.4 Thiopyrane und Thiophene .....	29
2.4.1 Thiopyrane .....	29
2.4.2 Thiophene .....	30
3. Aufgabenstellung .....	31
4. Diskussion der Ergebnisse .....	32
4.1 Darstellung der Bis(phosphan)-Hydrosulfid-Komplexe.....	32
4.1.1 Darstellung von CpRu(dppm)SH.....	32
4.1.2 Darstellung von CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH .....	32
4.1.3 Darstellung von CpRu{(S)-Binap}SH .....	34
4.1.4 Darstellung von CpRu(bbpe)SH.....	35
4.1.5 Darstellung von CpRu{(S,S)-BDPP}SH.....	37
4.1.6 Versuche zur Darstellung von CpRu(dppe-F <sub>20</sub> )SH.....	38
4.1.7 Darstellung von CpRu(dppa)SH .....	39
4.1.8 Darstellung von CpRu(dmpe)SH.....	41
4.1.9 Darstellung von Cp <sup>*</sup> Ru(dppm)SH und Cp <sup>*</sup> Ru{(S,S)-Chiraphos}SH .....	42

4.2 Darstellung kationischer Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	43
4.2.1 Darstellung der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -Thiozimaldehyd-Komplexe .....	43
4.2.2 Darstellung eines Ruthenium-(dppe)- <i>o</i> -NO <sub>2</sub> -Thiozimaldehyd-Komplexes .....	46
4.2.3 Darstellung der Ruthenium- $\{(S)\text{-Binap}\}$ -Thiozimaldehyd-Komplexe .....	46
4.2.4 Darstellung der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-BDPP}\}$ -Thiozimaldehyd-Komplexe .....	47
4.2.5 Darstellung der Ruthenium-(dppa)-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	50
4.2.6 Darstellung der Ruthenium-(dmpe)-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	51
4.2.7 Versuch der Darstellung der Ru(PPh <sub>3</sub> )(CO)-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	53
4.2.8 Darstellung der Cp <sup>*</sup> Ru(dppm)- und Cp <sup>*</sup> Ru $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -Thiozimaldehyd- Komplexe .....	54
4.3 Diels-Alder-Reaktionen der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	56
4.3.1 Umsetzungen mit Ethylvinylether .....	57
4.3.1.1 Cycloadditionsreaktionen achiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	57
4.3.1.2 Cycloadditionsreaktionen chiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	64
4.3.2 Umsetzungen mit Methacrolein .....	78
4.3.2.1 Cycloadditionsreaktionen achiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	78
4.3.2.2 Cycloadditionsreaktionen chiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	85
4.3.3 Umsetzungen chiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe mit <i>p</i> -Methylstyrol .....	89
4.3.4 Umsetzungen chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Propiolsäuremethylester .....	95
4.3.5 Umsetzungen chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Norbornadien .....	97
4.4 [4+1]-Cycloadditionsreaktionen der Thiozimaldehyd-Komplexe .....	101
4.4.1 Umsetzungen achiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit SO <sub>2</sub> .....	101
4.4.2 Umsetzungen achiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazomethanderivaten .....	102
4.4.2.1 Strukturbestimmung von <i>N,N'</i> -Dibenzhydryliden-hydrazin (123) .....	110
4.4.2.2 Strukturbestimmung von [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl- amin (126) .....	111
4.4.3 Umsetzungen chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazomethan .....	112
4.5 Abspaltungsreaktionen der cyclischen Thioether .....	116
4.5.1 Demetallierungsreaktionen .....	117
4.5.2 Syntheszyklus zur Darstellung freier Thiopyrane .....	125
4.6 Versuche zur Darstellung des <i>para</i> -Dimethylamino-Thiozimaldehydes .....	128
4.6.1 Strukturbestimmung vom <i>para</i> -Dimethylaminozimaldehyd (140) .....	128
5. Experimentalteil .....	130

5.1 Allgemeine Arbeitsmethoden .....	130
5.2 Analytische Methoden .....	130
5.3 Spektroskopische Methoden .....	130
5.4 Lösungsmittel.....	131
5.5 Ausgangsverbindungen.....	131
5.6 Beschreibung der Versuche .....	132
5.6.1 Darstellung der Bis(phosphan)-Hydrosulfid-Komplexe .....	132
5.6.2 Darstellung der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	144
5.6.3 [4+2]-Cycloadditionen der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	183
5.6.3.1 Umsetzungen mit Vinylether .....	183
5.6.3.2 Umsetzungen mit Methacrolein .....	216
5.6.3.3 Umsetzungen mit <i>p</i> -Methylstyrol .....	228
5.6.3.4 Umsetzungen mit Propiolsäuremethylester .....	239
5.6.3.5 Umsetzungen mit Norbornadien .....	244
5.6.4 [4+1]-Cycloadditionen der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe .....	248
5.6.4.1 Umsetzungen achiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazomethan.....	248
5.6.4.2 Umsetzungen achiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazoessigester .....	252
5.6.4.3 Umsetzungen achiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diphenyldiazomethan .....	255
5.6.4.4 Umsetzungen chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazomethan .....	260
5.6.5 Abspaltung der Cycloadditionsprodukte.....	266
6. Zusammenfassung.....	275
6. Summary .....	288
7. Literaturverzeichnis .....	301
8. Anhang.....	310
8.1 Struktur von [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (126) .....	310
8.2 Struktur von para-Dimethylamino-Zimaldehyd (140).....	314

## Verzeichnis der Verbindungen

- 1 CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl
- 2 CpRu(dppm)SH
- 3 CpRu{(S,S)-Chiraphos}Cl
- 4 CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH
- 5 CpRu{(S)-Binap}Cl
- 6 CpRu{(S)-Binap}SH
- 7 CpRu(bbpe)Cl
- 8 CpRu(bbpe)SH
- 9 CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH
- 10 CpRu{(S,S)-BDPP}Cl
- 11 CpRu{(S,S)-BDPP}SH
- 12 CpRu(dppe-F<sub>20</sub>)Cl
- 13 CpRu(dppe-F<sub>20</sub>)SH
- 14 dppa
- 15 Li(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N
- 16 (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>
- 17 CpRu(dppa)Cl
- 18 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)(η<sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>PN(H)PPh<sub>2</sub>)]Cl
- 19 [CpRu(η<sup>1</sup>-Ph<sub>2</sub>PN(H)PPh<sub>2</sub>)(η<sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>PN(H)PPh<sub>2</sub>)]Cl
- 20 CpRu(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-dppa)Cl
- 21 CpRu(dppa)SH
- 22 CpRu(dmpe)Cl
- 23 CpRu(dmpe)SH
- 24 Cp<sup>\*</sup>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl
- 25 Cp<sup>\*</sup>Ru(dppm)Cl
- 26 Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}Cl
- 27 Cp<sup>\*</sup>Ru(dppm)SH
- 28 Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}SH
- 29 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 30 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 31 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 32 CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>

- 33 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)]PF<sub>6</sub>
- 34 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 35 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] BPh<sub>4</sub>
- 36 [CpRu(dppe)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 37 [CpRu{(S)-Binap}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 38 [CpRu{(S)-Binap}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 39 [CpRu{(S)-Binap}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 40 [CpRu{(S,S)-BDPP}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 41 [CpRu{(S,S)-BDPP}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 42 [CpRu{(S,S)-BDPP}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)]PF<sub>6</sub>
- 43 [CpRu{(S,S)-BDPP}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 44 [CpRu{(S,S)-BDPP}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 45 [CpRu{(S,S)-BDPP}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 46 [CpRu(dppa)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 47 [CpRu(dppa)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 48 [CpRu(dppa)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]BPh<sub>4</sub>
- 49 [CpRu(dmpe)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 50 [CpRu(dmpe)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 51 [CpRu(dmpe)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 52 CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH
- 53 CpRu(PPh<sub>3</sub>)(CO)SH
- 54 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)(CO)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)]PF<sub>6</sub>
- 55 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)(CO)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 56 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)(CO)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 57 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)(CO)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 58 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)]PF<sub>6</sub>
- 59 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 60 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 61 [Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 62 [Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 63 [Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 64 [Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 65 [Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 66 [Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)]PF<sub>6</sub>

- 67 [Cp\**Ru*(dppm)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 68 [Cp\**Ru*(dppm)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 69 [Cp*Ru*(dppa)(SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 70 [Cp*Ru*(dppa)(SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 71 [Cp*Ru*(dppa)(SC<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O)]BPh<sub>4</sub>
- 72 [Cp*Ru*(dppe)(SC<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 73 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 74 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 75 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO)]PF<sub>6</sub>
- 76 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 77 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClO)]PF<sub>6</sub>
- 78 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 79 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O)]BPh<sub>4</sub>
- 80 [Cp*Ru*{(*S,S*)-BDPP}(SC<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 81 [Cp*Ru*{(*S,S*)-BDPP}(SC<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClO)]PF<sub>6</sub>
- 82 [Cp*Ru*{(*S,S*)-BDPP}(SC<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 83 [Cp*Ru*{(*S,S*)-BDPP}(SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 84 [Cp*Ru*{(*S,S*)-BDPP}(SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 85 SC<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O
- 86 SC<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClO
- 87 SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>
- 88 [Cp*Ru*{(*S,S*)-BDPP}X]PF<sub>6</sub>
- 89 SC<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>
- 90 [Cp*Ru*(dppa)(SC<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 91 [Cp*Ru*(dppa)(SC<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 92 [Cp*Ru*(dppa)(SC<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 93 [Cp*Ru*(dmpe)(SC<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO)]PF<sub>6</sub>
- 94 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 95 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO)]PF<sub>6</sub>
- 96 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 97 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>19</sub>H<sub>20</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 98 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>18</sub>H<sub>18</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 99 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N)]PF<sub>6</sub>
- 100 [Cp*Ru*{(*S,S*)-Chiraphos}(SC<sub>18</sub>H<sub>17</sub>Cl)]PF<sub>6</sub>

- 101 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O)]PF<sub>6</sub>  
102 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)]PF<sub>6</sub>  
103 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S  
104 C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S  
105 C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S  
106 C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>S  
107 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S  
108 [CpRu{(S)-Binap}(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)]PF<sub>6</sub>  
109 C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>S  
110 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NS  
111 C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>OS  
112 [CpRu(dppm)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>  
113 [CpRu(dppm)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>  
114 [CpRu(dppm)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>  
115 [CpRu(dppm)(SC<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)]PF<sub>6</sub>  
116 [CpRu(dppm)(SC<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O)]PF<sub>6</sub>  
117 [CpRu(dppm)(SC<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N)]PF<sub>6</sub>  
118 [CpRu(dppm)(SC<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>  
119 [CpRu(dppm)(SC<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)]PF<sub>6</sub>  
120 [CpRu(dppm)(SC<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>  
121 [CpRu(dppm)(SC<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>  
122 [CpRu(dppm)(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)]PF<sub>6</sub>  
123 C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>  
124 C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>  
125 C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O  
126 C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>N  
127 [CpRu(dppm)(SC<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>  
128 [CpRu(dppm)(SC<sub>23</sub>H<sub>20</sub>)]PF<sub>6</sub>  
129 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)]PF<sub>6</sub>  
130 [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O)]PF<sub>6</sub>  
131 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>S  
132 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>OS  
133 [CpRu(dppm)(SC<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>  
134 [CpRu(dppm)(NC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>

- 135**  $C_{14}H_{18}O_2S$
- 136**  $[CpRu\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(NC_2H_3)]PF_6$
- 137**  $[CpRu(dppm)(SC_{14}H_{18}O_2)]PF_6$
- 138**  $C_{14}H_{18}O_2S$
- 139**  $C_{11}H_{13}NO$
- 140**  $C_{11}H_{13}NS$

# Abkürzungsverzeichnis

## Substanzen:

Cp	Cyclopentadienyl-
Cp*	Pentamethylcyclopentadieny-
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
chiraphos	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-(-)-Bis(diphenylphosphino)butan
bbpe	1,2-Bis(dinaphtho-[1,3,2]-dioxaphosphepinyl)-ethan
BDPP	(2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-(-)-Bis(diphenylphosphino)-pentan
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-[1,1]-binaphthalen
dppa	Bis(diphenylphosphino)amin
PPN	Bis(triphenylphosphoranylidem)ammonium-
Ar	Aryl-
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl-
Bu	Butyl-
Me	Methyl-
Et	Ethyl-
Ac	Acetyl-
Ph	Phenyl-
R	Alkyl-
THF	Tetrahydrofuran
EtOH	Ethanol
X	Halogenid
Z	elektronenziehende Gruppe

## 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	Corelated Spectroscopy
d.r.	Diastereomerenverhältnis

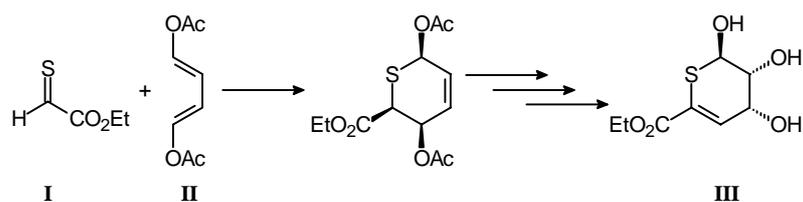
## Sonstige Abkürzungen:

<i>kat.</i>	katalytische Menge
RT	Raumtemperatur
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die  $\delta$ -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.

## 1. Einleitung

Die Diels-Alder-Reaktion ist die Bezeichnung für eine [4+2]-Cycloaddition eines konjugierten Diens mit einem Dienophil, welches eine Doppel- oder Dreifachbindung enthält, unter Ausbildung eines Cyclohexen-Derivates<sup>[1]</sup>. Otto Paul Diels und Kurt Alder erhielten 1950 für die Erforschung der nach ihnen benannten Reaktion den Nobelpreis<sup>[2]</sup>. Die erst 1928 entdeckte Reaktion hat große synthetische Bedeutung erlangt, da sie einfach durchzuführen ist und eine große Variation bezüglich der einzelnen Komponenten zulässt<sup>[3]</sup>. Sie ist eine der fundamentalsten und nützlichsten Reaktionstypen in der organischen Synthese, mit der man sehr leicht Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Heteroatom-, und Heteroatom-Heteroatom-Bindungen knüpfen kann<sup>[4]</sup>. Daher kann sie auch für die Synthese von Heterocyclen genutzt werden<sup>[5]</sup>. Ein weiterer großer Vorteil der Diels-Alder-Addition ist die „Atom-Ökonomie“; alle von den Edukten eingebrachten Gruppen finden sich im Produkt wieder. Dank der Reversibilität stellt auch die Rückreaktion, die Retro-Diels-Alder-Reaktion, ein präparativ interessantes Verfahren dar<sup>[6, 7]</sup>. Die Nützlichkeit der Diels-Alder-Reaktion wird weiterhin durch ihre hohe Regio- und Stereoselektivität begründet<sup>[8, 9, 10]</sup>. Die verschiedenen Varianten dieser Reaktion wurden stetig weiterentwickelt, ihre Anwendungsbreite in der Chemie ist gewaltig. Die Anwendung dieser Reaktionen umfasst wissenschaftlich und industriell interessante Verbindungen, viele für unsere Gesellschaft bedeutende Substanzen werden mit dieser Methode hergestellt<sup>[11]</sup>. So kommen z. B. in der Medizin oder bei der Entwicklung neuer Pflanzenschutzmittel immer wieder Verbindungen zum Einsatz, die durch Diels-Alder-Reaktionen synthetisiert wurden. Shikimisäure hat bei der Biosynthese aromatischer Aminosäuren in der Pflanzenwelt eine entscheidende Position<sup>[12]</sup>. Strukturelle Verwandte haben möglicherweise als Enzyminhibitoren ein herbizides Potential. Unter diesem Aspekt wurde Thioshikimisäure (**III**) dargestellt, wobei der erste Schritt eine Diels-Alder-Reaktion des Thioaldehydderivates **I** mit dem Butadienderivat **II** ist<sup>[13]</sup>.



Die Organometallchemie der Übergangsmetalle wird mit wachsendem Erfolg für die Entwicklung von regio- und stereospezifischen Synthesen von organischen Verbindungen genutzt<sup>[14]</sup>. So gelingt es unter Verwendung von z. B. Chrom, Cobalt, Eisen, Mangan, Molybdän oder Palladium, regio- und stereospezifisch organische Moleküle zu synthetisieren<sup>[15]</sup>. In diesem Zusammenhang stellt auch Ruthenium ein beliebtes Metall dar, da sich dessen Halbsandwich-Komplexe leicht in ihrer elektronischen und sterischen Umgebung variieren lassen<sup>[14, 16]</sup>.

Die typische Reaktivität einer funktionellen Gruppe in einem organischen Molekül ändert sich dramatisch, wenn diese an ein Übergangsmetall gebunden ist<sup>[17]</sup>. Auf diese Weise ist die Stabilisierung von in freier Form hochreaktiven Verbindungen möglich. Dazu zählen die meisten Thioaldehyde, wie beispielsweise Thiozimtaldehyd, die ohne sterische und elektronische Stabilisierung nur schwierig zu handhaben sind<sup>[18]</sup>. Diese Moleküle neigen im freien Zustand zur spontanen Di- oder Polymerisierung<sup>[19]</sup>. Freie Thiobenzaldehyde sind beispielsweise nur bei  $-206\text{ °C}$  stabil, sie polymerisieren bereitwillig oberhalb von  $-163\text{ °C}$ <sup>[20]</sup>.

Unter diesen Aspekten erscheint es besonders erstrebenswert, die Synthese von Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexen auszubauen und die asymmetrische Induktion chiraler Phosphane bei Hetero-Diels-Alder-Reaktionen dieser Komplexe mit verschiedenen Dienophilen zu untersuchen. Nach Abspaltung des chiralen Rutheniumfragmentes sollen so der Thioshikimisäure strukturell ähnliche Thiopyrane erhalten werden.

## 2. Kenntnisstand

### 2.1 Freie Thioaldehyde und Thioketone

#### 2.1.1 Eigenschaften

Die Chemie von Thioketonen und Thioaldehyden wurde schon intensiv untersucht, da sie wichtige Zwischenprodukte bei der Darstellung schwefelhaltiger Heterocyclen und Naturstoffe sind<sup>[21 - 24]</sup>. Am besten kann man die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse durch den Vergleich mit den analogen Sauerstoffverbindungen aufzeigen. Die sehr hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse hängt mit der geringen Orbitalüberlappung der C-S- $\pi$ -Bindung zusammen, da Schwefel als Element der 3. Periode eine  $\pi$ -Bindung nur unter Einbeziehung eines 3-p-Orbitals bilden kann. Beispielsweise reagiert Thiobenzophenon ca. 2000 mal schneller als Benzophenon, wenn es mit Phenylhydrazin zum Hydrazone umgesetzt wird<sup>[21]</sup>. Die C=S-Doppelbindung besitzt eine um 120 kJ/mol niedrigere Bindungsenergie als die entsprechende C=O-Doppelbindung<sup>[25]</sup>.

Da der Schwefel eine geringere Elektronegativität als der Sauerstoff besitzt, ist die C-S-Doppelbindung weniger polar<sup>[26]</sup>. Nucleophile Additionen können daher entweder am Kohlenstoffatom (Carbophile Addition) oder am Schwefelatom (Thiophile Addition) erfolgen<sup>[19, 27]</sup>. Ein weiterer Unterschied zwischen C-S- und C-O-Doppelbindungen wird bei der Betrachtung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus von Formaldehyd im Vergleich zu Thioaldehyden und Thioketonen deutlich. Die in Abbildung 1 gezeigten schematischen Energieniveaus liefern für Thiocarbonylverbindungen ein höher liegendes HOMO und ein tiefer liegendes LUMO<sup>[28]</sup>. Daraus folgen gegenüber den entsprechenden Sauerstoffvertretern eine erhöhte Nucleophilie und Elektrophilie der Thiocarbonylverbindungen<sup>[28, 29]</sup>.

Die sehr hohe Reaktivität dieser Verbindungen schränkt aber ihren Nutzen in der präparativen Chemie ein. Nur sehr wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse liegen als Monomere vor. Meist sind sie nur in Form von cyclischen Trimeren, den Trithianen, oder von Oligomeren isolierbar<sup>[30, 31]</sup>. Ausnahmen hiervon bilden Verbindungen, bei denen eine Cyclisierung nicht möglich ist, da sie kinetisch (sterisch) oder thermodynamisch (elektronisch) stabilisiert sind. Beispiele für stabile Thioketone sind Thiobenzophenon (**IV**)<sup>[32, 33]</sup>, Thioadamantanon (**V**)<sup>[34]</sup>,

## 2. Kenntnisstand

Thiofluorenon (**VI**)<sup>[35]</sup> oder  $\Delta^4$ -Cholesten-3-thion (**VII**)<sup>[36]</sup>, welches zu den ungesättigten Thioketonen zählt (Abbildung 2).

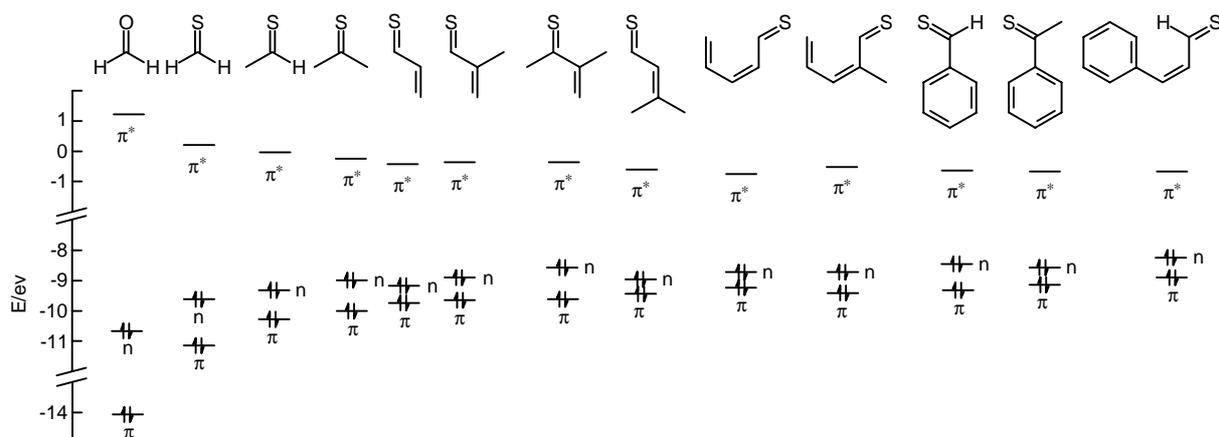


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Energieniveaus von Molekülorbitalen verschiedener Thiocarbonylverbindungen<sup>[28]</sup>.

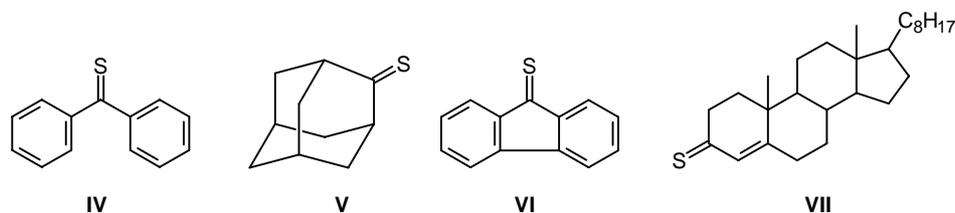


Abbildung 2: Stabile Thioketone

Die ersten elektronisch stabilisierten Thioaldehyde wurden 1960 von Woodward synthetisiert<sup>[37]</sup>. Die elektronische Stabilisierung geschieht durch  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Heteroatomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff, und der C-S-Doppelbindung über Resonanzstabilisierung konjugierter Systeme (Abbildung 3).

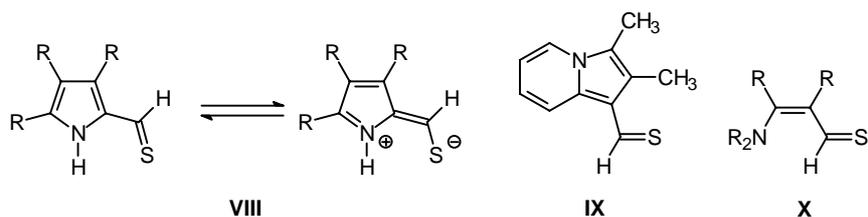


Abbildung 3: Resonanzstabilisierte Thioaldehyde

Die Synthese der ersten sterisch stabilisierten Thioaldehyde erfolgte erst über 20 Jahre später durch Okazaki und Mitarbeiter<sup>[38]</sup>. In Abbildung 4 sind Beispiele für sterisch stabilisierte Thioaldehyde wie Tris(trimethylsilyl)-ethanthial (**XI**)<sup>[39]</sup>, 2,4,6-Tri-*tert*-butylthiobenzaldehyd (**XII**)<sup>[38]</sup> und 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]thiobenzaldehyd (**XIII**)<sup>[40]</sup> gezeigt.

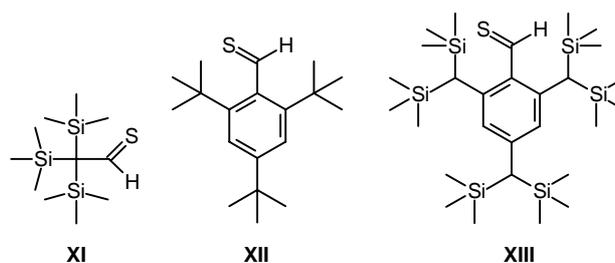


Abbildung 4: Sterisch stabilisierte Thioaldehyde

Thioaldehyde, die keine stabilisierenden Substituenten tragen, sind nur bei sehr tiefen Temperaturen und gegebenenfalls in der Argonmatrix isolierbar<sup>[18]</sup>. Freie Thiobenzaldehyde sind beispielsweise nur bei  $-206\text{ °C}$  stabil<sup>[20]</sup>. Nicht isolierbare Thiocarbonylverbindungen, deren Lebensdauer sehr kurz ist, lassen sich aber mit IR- und Photoelektronenspektroskopie nachweisen<sup>[41, 42]</sup>. Auch durch Abfangreaktionen mit konjugierten Dienen und Dienophilen lassen sie sich nachweisen, worauf später näher eingegangen wird. In umgekehrter Weise lassen sich aber auch gezielt Thioaldehyde durch Retro-Diels-Alder-Reaktionen darstellen<sup>[42, 43]</sup>.

### 2.1.2 Darstellung

Folgende Darstellungsarten generieren kurzlebige Thioaldehyde und Thioketone als Zwischenprodukte, die fast ausnahmslos mit 1,3-Dienen in Diels-Alder-Reaktionen abgefangen werden.

Die einfachste Thiocarbonylverbindung ist das extrem kurzlebige und reaktive Thioformaldehyd **XIV**, dessen Darstellung durch verschiedene Pyrolyse-Prozesse in der Gasphase möglich ist (Abbildung 5)<sup>[44]</sup>. Durch Photoelektronenspektroskopie lassen sich diese hochreaktiven Verbindungen leicht charakterisieren. Über die in Abbildung 5 gezeigten Syntheserouten sind mit den entsprechenden Edukten auch andere C=S-funktionalisierte Verbindungen zugänglich<sup>[45]</sup>.

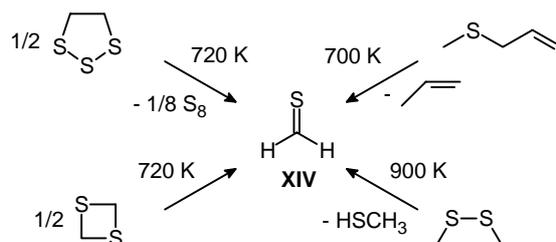


Abbildung 5: Darstellungsmöglichkeiten von Thioformaldehyd in der Gasphase

## 2. Kenntnisstand

Die direkte Einführung der Thioaldehydfunktion ist bei geeigneten Ausgangsverbindungen möglich. So erhält man z. B. aus 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyllithium mit Thioameisensäureester 2,4,6-Tri-*tert.*-butylthiobenzaldehyd **XII** (Abbildung 6)<sup>[38]</sup>.

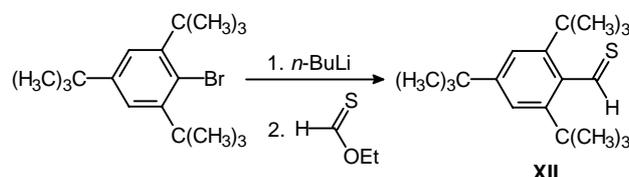


Abbildung 6: Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert.*-butylthiobenzaldehyd **XII**

Aufgrund der großen Verfügbarkeit von Carbonylverbindungen ist eine Thionierung der Carbonylgruppe eine sehr gute Route zur Darstellung von Thioaldehyden und Thioketonen. Viele effektive Methoden für diese Umwandlungsreaktion sind bekannt. Die Umsetzung eines Ketons mit H<sub>2</sub>S-Gas in Gegenwart einer katalytischen Menge Säure ist eine seit über einem Jahrhundert gebräuchliche Methode für die Darstellung von Thioketonen<sup>[46]</sup>. Es ist auf die Wahl von geeigneten Reaktionsbedingungen zu achten, da es sonst zur Bildung von Nebenprodukten kommen kann (Abbildung 7).

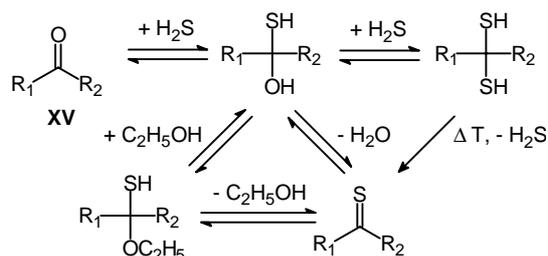


Abbildung 7: Umsetzung von Ketonen mit H<sub>2</sub>S-Gas

Alternativ zur Umsetzung mit H<sub>2</sub>S-Gas kann der Sauerstoff-Schwefel-Austausch auch durch Reaktion mit phosphorhaltigen Schwefelübertragungsreagenzien erreicht werden. Aldehyde werden mit Phosphorpentasulfid (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) in die entsprechenden Thioaldehyde überführt (Abbildung 8)<sup>[47]</sup>. Phosphorpentasulfid wurde erstmals 1886 bei der Synthese von Michler's Thioketon eingesetzt. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln kann P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> nur in Pyridin oder Diglyme eingesetzt werden.

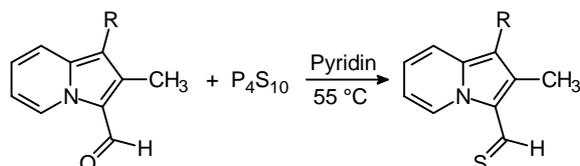


Abbildung 8: Thionierung mit Phosphorpentasulfid (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>)

Ein weiteres nützliches phosphorhaltiges Schwefelübertragungsreagenz ist 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-phosphetan-2,4-disulfid (**XVI**), das auch unter dem Namen Lawesson's Reagenz bekannt ist. **XVI**, das oft als organisches Analogon des  $P_4S_{10}$  bezeichnet wird, hat den Vorteil der besseren Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln (Abbildung 9)<sup>[48, 49]</sup>.

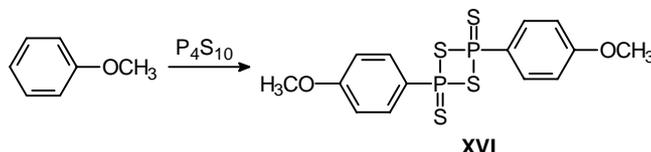


Abbildung 9: Darstellung von Lawesson's Reagenz

Ketone können auch leicht über 1,3-Dithiolane in Thioketone umgewandelt werden. Hierzu setzt man Ketone mit 1,2-Ethandithiol in Gegenwart von  $BF_3$  um. Die so erzeugten 1,3-Dithiolane werden mit einer Base zu den entsprechenden Thioketonen gespalten<sup>[50]</sup>.

Hexamethyldisilathian kann als Schwefelübertragungsreagenz in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CF_3SO_3Si(CH_3)_3$ ) verwendet werden. Auf diese Weise können viele unterschiedliche Thioaldehyde unter milden Reaktionsbedingungen generiert werden (Abbildung 10)<sup>[51, 52, 53]</sup>.

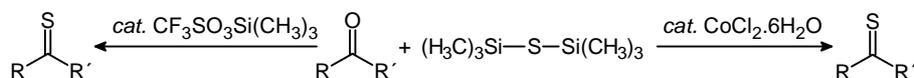


Abbildung 10: Umsetzung von Carbonylverbindungen mit  $Me_3Si-S-SiMe_3$

Durch photolytische Sulfanspaltung kann Alkyl-(2-oxo-2-phenylethyl)sulfan (**XVII**) entsprechend einer Norrish-II-Fragmentierung zu Thioaldehyden und Acetophenon gespalten werden. Auf diese Weise ist 2,2-Dimethylpropanthial (**XVIII**) zugänglich (Abbildung 11)<sup>[54]</sup>. Eine solche photolytische Spaltung mit anschließender intramolekularer Cyclisierung ist auch für die Penicillin-Synthese ausgenutzt worden<sup>[55]</sup>.

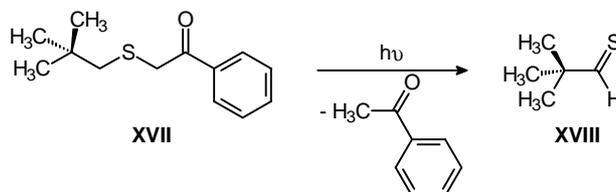


Abbildung 11: Darstellung von 2,2-Dimethylpropanthial durch photolytische Sulfanspaltung

Eine große Anzahl kurzlebiger Thioaldehyde und Thioketone ist durch die baseninduzierte Eliminierung von  $HX$  aus geeigneten Sulfiden möglich<sup>[56]</sup>. Geminale Dibromide werden mit zwei Äquivalenten Kalium-*O*-ethyl-xanthat in reaktive Thioketone und Thioaldehyde

umgewandelt, die durch Diels-Alder-Reaktionen abgefangen werden können (Abbildung 12)<sup>[50c, 57]</sup>.

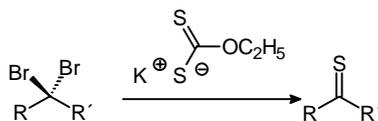


Abbildung 12: Darstellung von Thiocarbonylverbindungen durch Umsetzung mit Xanthaten

Die Claisen-Umlagerung von Allylvinylethern ist eine wichtige synthetische Methode zur Darstellung von Carbonylverbindungen. Durch entsprechende [3,3]-sigmatrope Umlagerung werden auch Thioketone gewonnen (Abbildung 13)<sup>[58]</sup>.

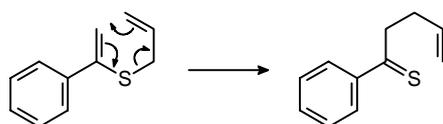


Abbildung 13: Darstellung von Thiocarbonylverbindungen durch Thio-Claisen-Umlagerung

Kurzlebige Thioaldehyde und Thioketone können durch Pyrolyse der entsprechenden Ausgangsverbindungen dargestellt werden. Die gebräuchlichste pyrolytische Darstellungsmethode für Thiocarbonylverbindungen ist die Retro-Diels-Alder-Reaktion, die in Abbildung 14 gezeigt wird<sup>[18]</sup>.

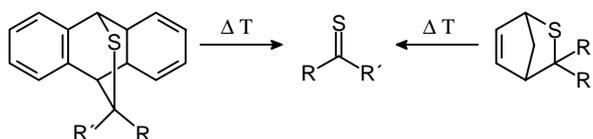


Abbildung 14: Darstellung von Thiocarbonylen durch Retro-Diels-Alder-Reaktionen

### 2.1.3 Reaktionen

Thiocarbonylverbindungen reagieren leicht mit einer großen Anzahl unterschiedlicher Verbindungen (Nucleophile, Elektrophile, Radikale) aufgrund ihrer schwachen C=S-Doppelbindung und der Neigung des Schwefels zur Stabilisierung von benachbarten Ladungen oder Radikalen. Daher sind nucleophile Additionen, Deprotonierungsreaktionen und sigmatrope Umlagerungen einfacher als bei analogen Carbonylverbindungen. Es sind aber auch eine Menge spezieller Reaktionen der Thiocarbonyle bekannt. Zu nennen sind hier die thiophile Addition von Nucleophilen, Michael-Additionen bei Enthiolaten, die Eschenmoser-Reaktion und eine große Anzahl von [4+2]- und [3+2]-Cycloadditionsreaktionen mit 1,3-Dienen und 1,3-Dipolen, auf die später genauer

eingegangen wird. Thiocarbonyle sind heute keine exotischen Verbindungen mehr; sie haben spezielle Eigenschaften und werden für die Synthese verschiedener Produkte von biologischem Interesse eingesetzt<sup>[59]</sup>.

Die schon erwähnten Trimerisierungs- und Polymerisierungsreaktionen sind präparativ von geringem Interesse und werden deshalb nicht ausführlich behandelt.

Thiocarbonylverbindungen, die in  $\alpha$ -Position ein Proton tragen, sind C-H-acide Verbindungen. Daher bilden sich im basischen Milieu leicht Enthiolate. Bei der Umsetzung mit Elektrophilen stellt im Unterschied zu Ketonen der Schwefel das Angriffszentrum dar<sup>[60]</sup>. Die meisten der hierbei eingesetzten Elektrophile sind Alkyl- und Acylhalogenide (Abbildung 15). Mit Aldehyden hingegen reagieren die Thiocarbonylverbindungen auf analoge Weise wie normale Carbonylverbindungen.

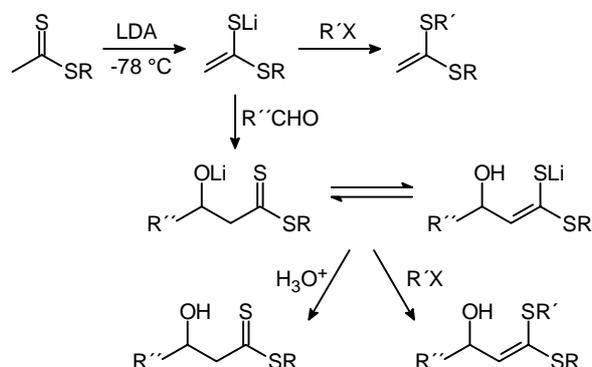


Abbildung 15: Umsetzung von Thiocarbonylverbindungen mit Elektrophilen

Die hohe Reaktivität der thiophilen Addition von Kohlenstoffnucleophilen an Thiocarbonylen kann durch das im Vergleich zu Carbonylen tiefer liegende LUMO der C=S-Doppelbindung erklärt werden (Abbildung 16)<sup>[28,29]</sup>.

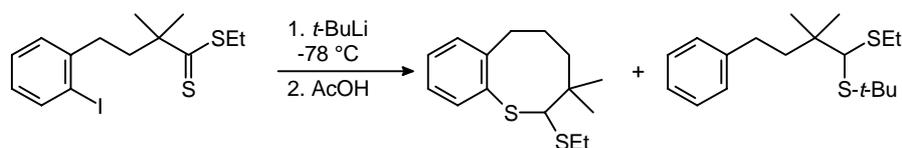


Abbildung 16: Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Nucleophilen<sup>[61]</sup>

Die Eschenmoser-Reaktion ist äußerst nützlich für die Umwandlung von Amidin in Enaminoester über die Reaktion von Thioamidin mit  $\alpha$ -Halogenestern. Abbildung 17 zeigt ein typisches Beispiel einer Eschenmoser-Reaktion, bei der der metallorganische Weg mit Lithium- oder Zink-enolaten nicht erfolgreich war.

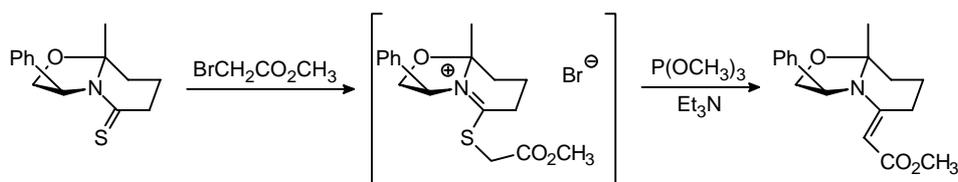


Abbildung 17: Die Eschenmoser-Reaktion

Auch mit 1,3-Dipolen sind Reaktionen bekannt, wie das folgende Beispiel der Synthese eines Fünfringes mit drei Heteroatomen durch Umsetzung mit einem Nitron zeigt (Abbildung 18)<sup>[62]</sup>.

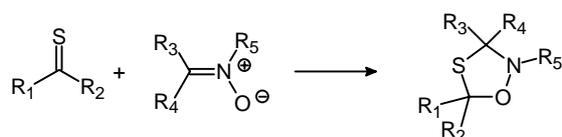


Abbildung 18: [3+2]-Cycloaddition von Thiocarbonylverbindungen

## 2.2 Übergangsmetall-Thioaldehyd- und Thioketon-Komplexe

### 2.2.1 Eigenschaften

Es gibt drei Möglichkeiten, um Thiocarbonylverbindungen zu stabilisieren. Man kann sie durch sperrige Substituenten, wie *t*-Butylgruppen oder Trimethylsilylgruppen sterisch abschirmen. Die elektronische Stabilisierung geschieht durch  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Heteroatomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff, und der C=S-Doppelbindung. Eine Stabilisierung der in freier Form kurzlebigen Thiocarbonyle ist aber auch durch Koordination an ein Metallzentrum möglich<sup>[20]</sup>.

Ein wichtiger Aspekt der Übergangsmetall-Heteroaldehyd-Komplexe sind die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten der Thiocarbonyl-Liganden. Die Koordination eines Thioaldehyds oder Thioketons an ein Metallatom kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Es ist sowohl die Ausbildung einer  $\eta^1$ - bzw. *end-on*-Bindung durch ein freies Elektronenpaar des Schwefels möglich, als auch eine *side-on*-Bindung der C=S-Doppelbindung (Abbildung 19)<sup>[63]</sup>. Die meisten der bisher dargestellten Thioaldehyd- oder Thioketon-Komplexe zeigen eine *end-on*-Koordination<sup>[64]</sup>. Die  $\eta^1$ -Koordination kann entweder E- oder Z- konfiguriert auftreten<sup>[65]</sup>.

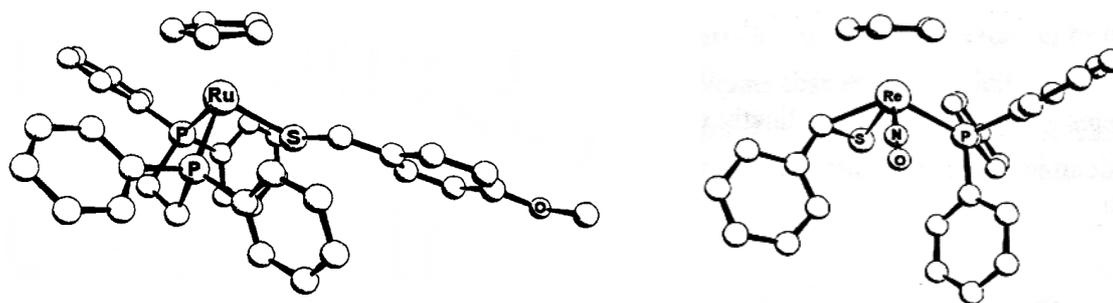


Abbildung 19:  $\eta^1$ -Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  und  $\eta^2$ -Struktur von  $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}(\text{H})\text{Ph})]\text{PF}_6$

Vereinzelt beobachtet man auch ein  $\eta^1/\eta^2$ -Gleichgewicht, dessen Lage von der Polarität des Lösungsmittels, der Art der koordinierten Liganden und der Temperatur abhängt<sup>[63, 66]</sup>. Durch die Lage dieser Gleichgewichte wird die Reaktivität der Thioaldehyd-Liganden geprägt. So reagieren  $\eta^2$ -koordinierte Thioaldehyde mit Elektrophilen und Nucleophilen. Roper berichtet zum einen von Methylierungen am Schwefel bei Osmiumkomplexen<sup>[67]</sup> und andererseits deren Reduktion durch Hydridübertragung mit  $\text{NaBH}_4$ <sup>[68]</sup> zu Thiolat-Komplexen. Eine bereitwillige Addition von Nucleophilen am Kohlenstoff findet bei Vertretern des  $\eta^1$ -Isomers statt<sup>[69]</sup>. So sind Reaktionen am Kohlenstoff von  $\eta^1$ -Thioaldehydkomplexen bekannt, die auf einen nucleophilen Angriff von Hydrid,  $\text{PR}_3$ , Sauerstoff-, Schwefel-, und Kohlenstoffnucleophilen zurückzuführen sind<sup>[63, 70]</sup>.

### 2.2.2 Darstellung

Thioketon-Komplexe wurden erstmals Mitte der siebziger Jahre von Gladysz und Avakian untersucht, wobei vor allem stabile Thioketone wie Thiobenzophenon oder Adamantanthion benutzt wurden (Abbildung 20)<sup>[71]</sup>.

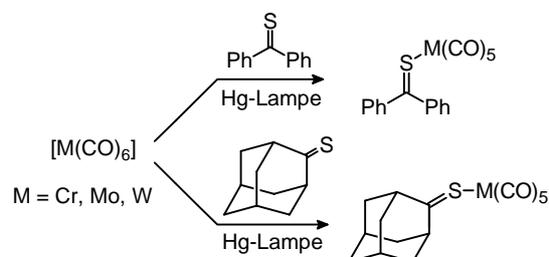


Abbildung 20: Darstellung der ersten Übergangsmetall-Thioketon-Komplexe

## 2. Kenntnisstand

Der erste Thioaldehydkomplex wurde 1977 von Roper beschrieben<sup>[67]</sup>. Durch intramolekulare Wasserstoffübertragung oder durch Hydridübertragung mit Hilfe von  $\text{BH}_4^-$  lassen sich Osmium-Thioformaldehyd-Komplexe darstellen (Abbildung 21).

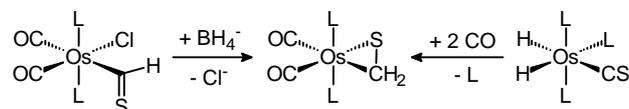


Abbildung 21: Darstellung von Osmium-Thioformaldehyd-Komplexen

Die Darstellung von Halbsandwich-Komplexen mit Thioketon-Liganden gelingt durch Ligandenaustausch-Reaktionen aus geeigneten Vorstufen, wie in Abbildung 22 beispielsweise mit Thiobenzophenon gezeigt wird<sup>[72]</sup>.

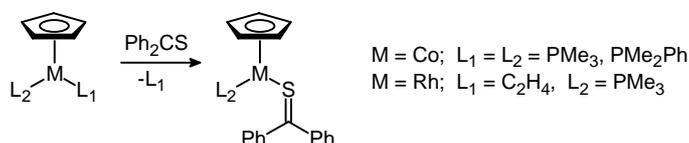


Abbildung 22: Darstellung von Thioketon-Halbsandwich-Komplexen

Gingerich und Angelici gelang in den späten siebziger Jahren die Entwicklung einer alternativen Synthesestrategie. Wolfram-Hydrogensulfid-Komplexe konnten unter Ausnutzung der Nucleophilie des koordinierten Hydrogensulfids durch Kondensationsreaktionen mit Ketonen zu den entsprechenden Komplexen mit Thiocarbonyl-Liganden umgesetzt werden<sup>[65]</sup> (Abbildung 23). Weiterhin wurden als Carbonylkomponenten auch Aldehyde und Säureanhydride eingesetzt. Mechanistisch wird ein nucleophiler Angriff eines Hydrogensulfid-Liganden an die C=O-Bindung mit anschließender Wasserabspaltung unter Bildung der C=S-Doppelbindung angenommen<sup>[65]</sup>.

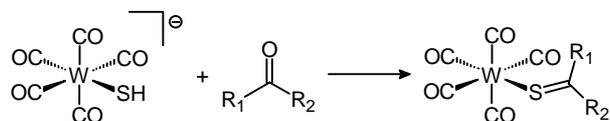


Abbildung 23: Darstellung von Wolfram-Thiocarbonyl-Komplexen

Eine elegante Methode zur Erzeugung des Thioaldehyd-Komplexes **XX** besteht in der Oxidation von primären Thiolat-Liganden in der Koordinationssphäre des Metallfragmentes, wie am Beispiel des Ruthenium-Halbsandwich-Komplexes **XIX** gezeigt wird<sup>[73]</sup>. Nach W. A. Schenk lassen sich Ruthenium- und Rhenium-Benzylthiolat-Komplexe durch Hydridabstraktion mit Trityliumhexafluorophosphat in Thiobenzaldehyd-Komplexe überführen<sup>[63, 73]</sup>. Eine alternative Darstellung besteht in der Verwendung von Ferroceniumhexafluorophosphat als Oxidationsmittel (Abbildung 24)<sup>[63, 74]</sup>.

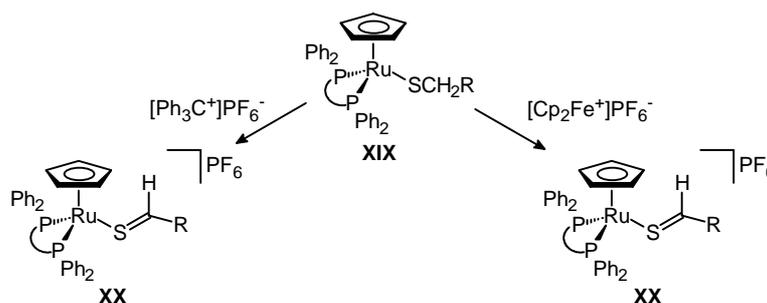
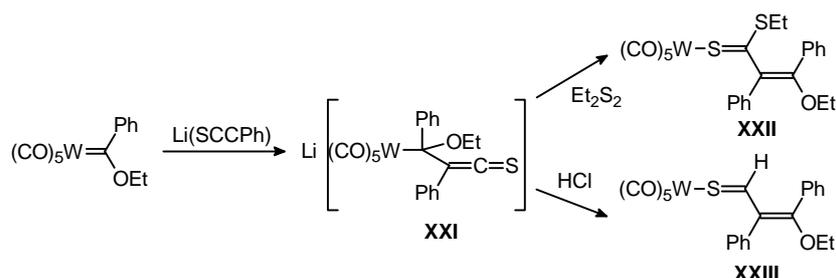
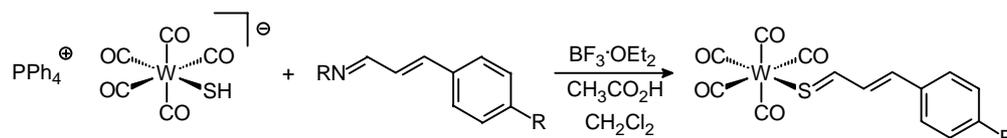


Abbildung 24: Darstellung von Thiobenzaldehyd-Komplexen durch Hydridabstraktion

Es sind nur sehr wenige Komplexe mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Thioaldehyd-Liganden literaturbekannt. Ausgehend von einem Carben-Komplex konnte 1984 erstmals ein derartiger Wolfram-Komplex synthetisiert werden. Durch Umsetzung des Carben-Komplexes mit einem Alkinylthiolat erhält man intermediär die Verbindung **XXI**, die in Gegenwart von Diethyldisulfid zum Komplex **XXII** weiterreagiert. Neben diesem Beispiel eines koordinierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dithioesters kann aus der Vorstufe **XXI** der Enthial-Komplex **XXIII** durch Zugabe von Salzsäure erhalten werden<sup>[75]</sup> (Abbildung 25).

Abbildung 25: Darstellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Thioaldehyd-Komplexe

Die Darstellung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Thioaldehyd-Komplexes wurde 1994 von Muraoka ausgehend von einem Wolfram-Hydrogensulfid-Komplex beschrieben. Unter Ausnutzung der Nucleophilie des koordinierten Hydrogensulfids führte eine Kondensationsreaktion mit unterschiedlichen Zimtaldehyd-Cyclohexyliminen zu den entsprechenden Komplexen mit Thiocarbonyl-Liganden (Abbildung 26)<sup>[76]</sup>.

Abbildung 26: Darstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Thiozimtaldehyd-Komplexen

Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe können nach T. Beucke durch Umsetzung der entsprechenden Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexe **XXIV** mit Zimtaldehyden dargestellt

werden<sup>[77]</sup>. Das Vorgehen erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift für Synthesen von Thioketon-Komplexen der Chromgruppe<sup>[73]</sup>. Man erhält die stabilen Thiozimaldehyd-Komplexe **XXV** als violette Kristallpulver in sehr guten Ausbeuten (Abbildung 27).

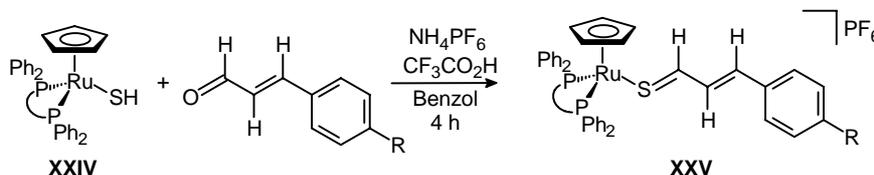


Abbildung 27: Darstellung von Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexen

### 2.2.3 Reaktionen

Heteroaldehyd-Komplexe, die  $\eta^2$ -koordiniert vorliegen, reagieren leicht mit Elektrophilen. Wie erwartet greifen Kohlenstoffelektrophile bevorzugt am Schwefelatom an<sup>[20]</sup>. Im Gegensatz dazu reagieren Nucleophile bevorzugt mit  $\eta^1$ -koordinierten Thiocarbonyl-Komplexen. Der Angriff des Nucleophils erfolgt erwartungsgemäß am Kohlenstoff. Isolierbare Phosphoniothiolat-Komplexe **XXVII** erhält man bei der Umsetzung des Wolfram-Thioaldehyd-Komplexes **XXVI** mit tertiären Phosphanen (Abbildung 28)<sup>[70]</sup>.

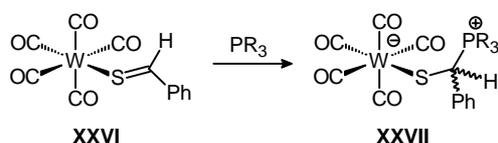


Abbildung 28: Nucleophiler Angriff an Thioaldehyd-Komplexe

Eine andere Art der Reaktion erhält man bei der Umsetzung mit elektronenreichen Alkinen. Nach Abbildung 29 reagieren Thioaldehyd-Komplexe unter [2+2]-Cycloaddition zu den entsprechenden cyclischen Thioether-Komplexen, die unter electrocyclischer Ringöffnung stereospezifisch zu Pentacarbonyl-Thioacrylamid-Komplexen **XXVIII** weiterreagieren<sup>[78]</sup>.

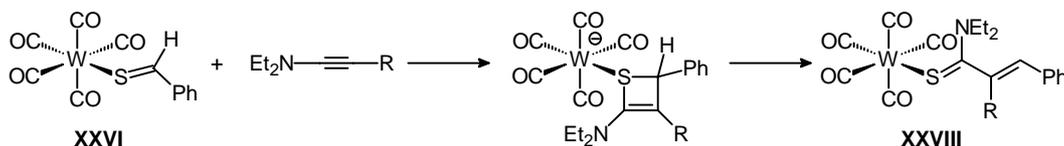


Abbildung 29: [2+2]-Cycloaddition von Thioaldehyd-Komplexen

Thiiran-Komplexe **XXIX** lassen sich nicht nur durch Verknüpfung eines Carben-Komplexes mit Thioketonen aufbauen, sondern auch aus koordinierten Thioaldehyden mit geeigneten C<sub>1</sub>-Bausteinen, wie Diazoverbindungen. So reagiert der Thiobenzaldehyd-Komplex **XXVI** rasch

mit Diphenyldiazomethan unter Stickstoffentwicklung und Übertragung der  $\text{CPh}_2$ -Gruppe auf die  $\text{C}=\text{S}$ -Bindung. Der Thiiranligand lässt sich sowohl mit Pyridin als auch mit  $\text{NEt}_4\text{Br}$  intakt von Metall ablösen (Abbildung 30). Zusätzlich zum Thiiran werden, abhängig von den Reaktionsbedingungen, auch unterschiedliche Mengen des substituierten Olefins gebildet<sup>[79]</sup>.

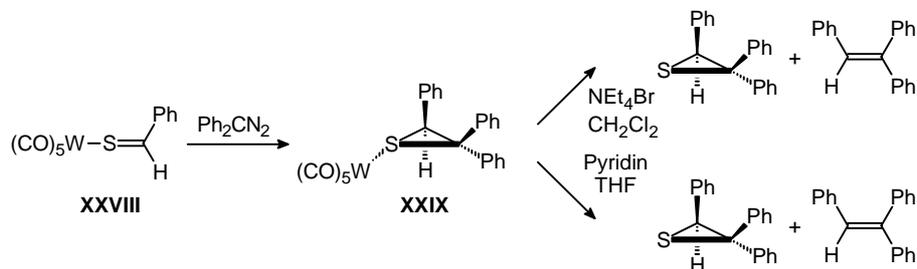


Abbildung 30: [2+1]-Cycloadditionsreaktionen bei Thioaldehyd-Komplexen

Durch geeignete Oxidationsmittel kann der Thioacroleinligand des in Abbildung 31 gezeigten Eisenkomplexes zu einem Vinylsulfin oxidiert werden, das ebenfalls als 4-Elektronendonordient<sup>[80]</sup>.

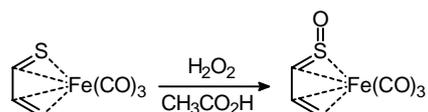


Abbildung 31: Oxidation eines Thioacrolein-Komplexes

### 2.3 Diels-Alder-Reaktionen

Die Diels-Alder-Reaktion (DA-Reaktionen), die Cycloaddition eines konjugierten Diens mit einer Doppel- oder Dreifachbindung (Dienophil), stellt eine der bedeutendsten und interessantesten Reaktionen der Chemie dar. In den letzten fünfzig Jahren erlebte sie zwei wichtige Entwicklungen. Mit Einführung der Theorie von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie (FMO-Theorie) erregten synthetische und mechanistische Aspekte von DA-Reaktionen – basierend auf den Woodward-Hoffmann-Regeln – in den sechziger und siebziger Jahren beträchtliche Aufmerksamkeit<sup>[81]</sup>. In den letzten beiden Jahrzehnten richtete sich das Interesse auf die Entwicklung und Anwendung von DA-Reaktionen, die zu optisch aktiven Verbindungen führen, weil diese Reaktionen meist einfach durchzuführen sind und im Allgemeinen hoch regio- und diastereoselektiv verlaufen. Außerdem kann sie bis zu vier neue Chiralitätszentren liefern.

Unter dem Begriff Hetero-Diels-Alder-Reaktionen (HDA-Reaktionen) werden [4+2]-Cycloadditionen zusammengefasst, bei denen das Dien oder das Dienophil ein oder mehrere

## 2. Kenntnisstand

Heteroatome enthalten<sup>[82]</sup>. Diese Reaktionsklasse spielt in der Chemie von Thioketonen und Thioaldehyden eine wichtige Rolle.

Die Konfiguration eines durch HDA-Reaktion gebildeten Produkts hängt von der Annäherung der Substrate ab, die Umsetzung kann als *endo*- oder *exo*-Addition ablaufen. Beispielsweise gibt es bei der Reaktion eines 1,3-ungesättigten Ketoesters mit Ethylvinylether vier Annäherungsmöglichkeiten, die zu verschiedenen Diastereomeren führen. Diese vier Möglichkeiten sind in Abbildung 32 dargestellt, wobei das *cis*-Addukt sowohl aus einer *endo-E-syn*- als auch aus einer *exo-Z-syn*-Orientierung gebildet wird, während das *trans*-Addukt aus einer *exo-E-anti*- oder einer *endo-Z-anti*-Anordnung entsteht<sup>[11]</sup>.

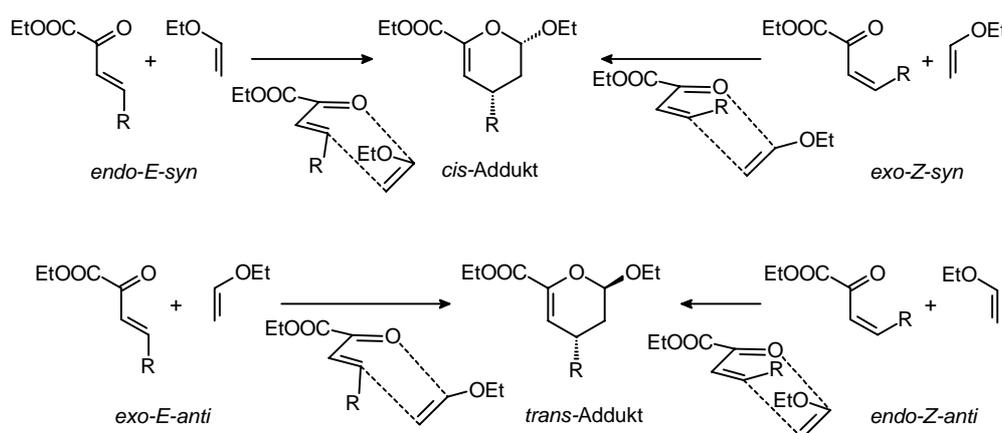


Abbildung 32: Die vier Reaktionsmöglichkeiten für eine HDA-Reaktion

Entsprechend der FMO-Theorie können Diels-Alder-Reaktionen in Abhängigkeit von der Grenzorbital-Wechselwirkung der Edukte in drei Typen eingeteilt werden<sup>[9, 83]</sup>. Falls die Energiedifferenz HOMO (Dien) - LUMO (Dienophil) am geringsten ist, handelt es sich um eine Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf. Eine DA-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf liegt vor, wenn die Energiedifferenz LUMO (Dien) - HOMO (Dienophil) am kleinsten ist. Sind beide Wechselwirkungen in etwa gleich groß, handelt es sich um eine Reaktion mit neutralem Elektronenbedarf (Abbildung 33).

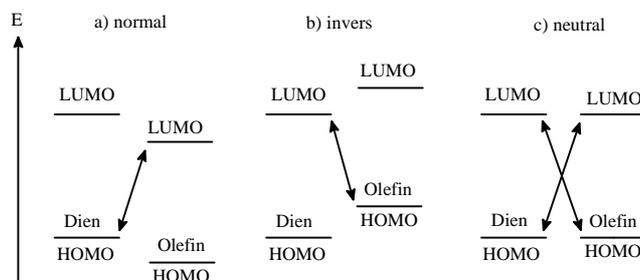


Abbildung 33: Einteilung der DA-Reaktionen

Die Kinetiken sind jeweils für alle drei Reaktionstypen charakteristisch. DA-Reaktionen mit neutralem Elektronenbedarf sind z.B. die Umsetzungen von Phenylcyclon mit Styrolderivaten, wobei die Geschwindigkeitskonstanten vom *para*-Substituenten X am Styrol abhängig sind. Sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>[84]</sup>. Stellt man diese Ergebnisse in einem Hammett-Diagramm durch Auftragen der Hammett-Konstanten  $\sigma^+$  von X gegen den Logarithmus der relativen Geschwindigkeitskonstanten [ $k(\text{rel}) = k(\text{X})/k(\text{H})$ ] dar, so erhält man bei Reaktionen mit substituiertem Styrol die in Abbildung 34 a) gezeigte V-förmige Linie mit einem Minimum für X = H. Bei DA-Reaktionen mit normalem oder inversem Elektronenbedarf ergibt sich bei gleicher Vorgehensweise eine Gerade, wobei die Steigungen bei beiden Reaktionstypen entgegengesetzte Vorzeichen besitzen (Abbildung 34).

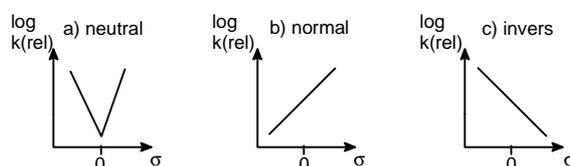


Abbildung 34: Kinetik der DA-Reaktionstypen

## 2.3.1 Reaktionen freier Thiocarbonyle

### 2.3.1.1 Reaktionen als Dienophile

Wie in Kapitel 2.1.3 schon angesprochen, werden viele Thioaldehyde mittels Cycloadditionsreaktionen abgefangen. Thiocarbonylverbindungen sind gegenüber 1,3-Dienen reaktiver als die entsprechenden Carbonylverbindungen. Ein beliebtes Dien stellt hier 2,3-Dimethylbutadien **XXX** dar<sup>[43, 50c, 85]</sup>. Es reagiert mit Thioaldehyden unter Bildung von 3,6-Dihydro-2*H*-thiopyranen **XXXI** (Abbildung 35). Ein wesentlicher Unterschied zu den Pyranen besteht bei den so gebildeten Thiopyranen in ihrer Tendenz zur thermischen Fragmentierung im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion.

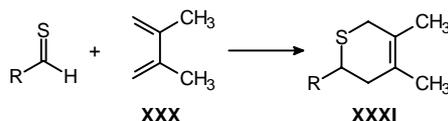


Abbildung 35: Umsetzung von 2,3-Dimethylbutadien mit Thioaldehyden

Nahezu alle bekannten DA-Reaktionen von Thioaldehyden mit Cyclopentadienen liefern bevorzugt das *endo*-Isomer (Abbildung 36)<sup>[43, 50c, 86, 87]</sup>. Die höchste Selektivität wird bei Thioaldehyden mit sterisch anspruchsvollen Gruppen beobachtet. Sekundäre Orbitalwechselwirkungen im Übergangszustand spielen nur eine untergeordnete Rolle. So gehen beispielsweise aus  $\alpha$ -Oxo-Thioaldehyden Cycloadditionsreaktionen mit geringer *endo*-Selektivität hervor<sup>[87]</sup>.

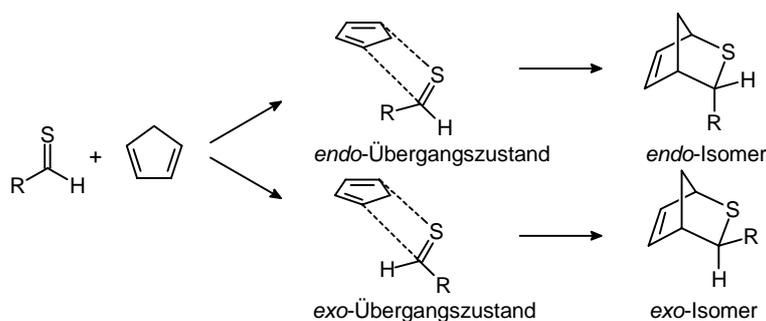


Abbildung 36: [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien mit Thioaldehyden

### 2.3.1.2 Reaktionen von Thia-1,3-butadienderivaten als Diene

Durch HDA-Reaktionen mit Heterobutadienen ist die Darstellung von Sechsringen mit einem oder mehreren Heteroatomen möglich, wie beispielsweise an der Synthese von Dihydro-2*H*-pyranen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden oder Ketonen erkennbar ist<sup>[88]</sup> (Abbildung 37).

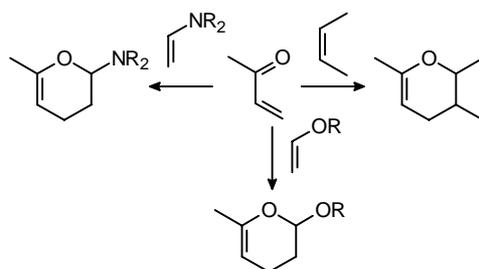


Abbildung 37: Darstellung von Dihydro-2*H*-pyranen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden

Im Gegensatz zu HDA-Reaktionen mit Oxobutadienen oder anderen Heterodienen sind die [4+2]-Cycloadditionen von 1-Thia-1,3-butadienen weniger intensiv untersucht<sup>[89]</sup>. Der synthetische Nutzen von HDA-Reaktionen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Thioaldehyden oder Thioketonen wird durch die problematische Darstellung und Handhabung dieser hochreaktiven Verbindungen erschwert. Die Isolierung der Monomere der Ausgangsverbindungen ist extrem schwierig, da aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse monomer vorliegen. Meist sind sie nur in Form cyclischer

Trimere, den Trithianen, isolierbar. Dies liegt vor allem an der im Vergleich zur C=O-Bindung (708 kJ/mol) um ca. 120 kJ/mol reduzierten Bindungsenergie der C=S-Bindung (587 kJ/mol)<sup>[25]</sup>.

Daher erfolgen HDA-Reaktionen mit 1-Thia-1,3-butadienen fast ausschließlich durch Abfangen der *in situ* erzeugten Heterodiene mit Dienophilen, wie Untersuchungen von Motoki zeigen<sup>[90]</sup>. Arylbenzyliden-Thioketone (**XXXII**) bzw. 2-Aryliden-1-Thiotetralone (**XXXIII**) finden hier hauptsächlich ihre Anwendung bei der Umsetzung mit elektronenarmen Dienophilen, wie hier an den Beispielen von Acrylnitril (**XXXIV**) und Acrylsäureamid (**XXXV**) gezeigt wird<sup>[91]</sup> (Abbildung 38). Die Ausbeuten der Cycloadditionen betragen 44-74%. Mit Maleinsäureanhydrid oder Citraconsäureanhydrid erhält man analoge Ergebnisse. Dabei werden die nach Betrachtung der Orbitalkoeffizienten erwarteten Regioisomere selektiv erhalten<sup>[91]</sup>.

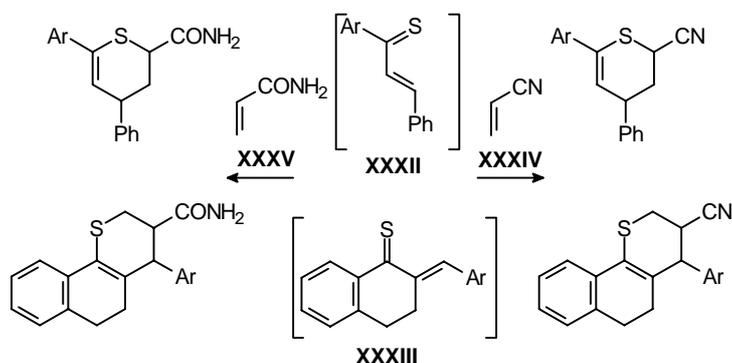


Abbildung 38: HDA-Reaktionen mit 1-Thia-1,3-butadienderivaten

Obwohl bei der Reaktion von **XXXII** mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden oder Ketonen theoretisch vier Isomere möglich sind, wird eine Beteiligung der Carbonylgruppe nicht beobachtet. Man erhält nur die beiden Regioisomere **XXXVI** und **XXXVII** in 28 bzw. 54% Ausbeute, was in etwa einem Verhältnis von 1:2 entspricht (Abbildung 39)<sup>[91]</sup>.

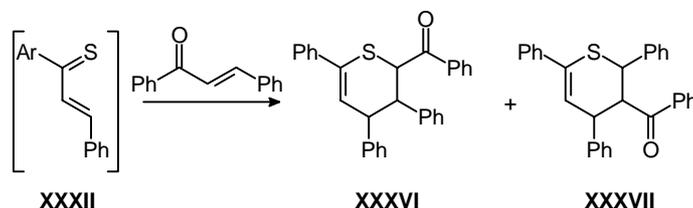


Abbildung 39: HDA-Reaktionen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen

Freie Thiozimtaldehyde, die *in situ* durch Umsetzung von Zimtaldehyd mit Bis(dimethylaluminium)sulfid dargestellt werden, reagieren rasch mit Norbornadien oder

Cyclopentadien (Abbildung 40)<sup>[92]</sup>. Falls kein Dien oder Dienophil zur Verfügung steht, erfolgt spontan eine Dimerisierung.

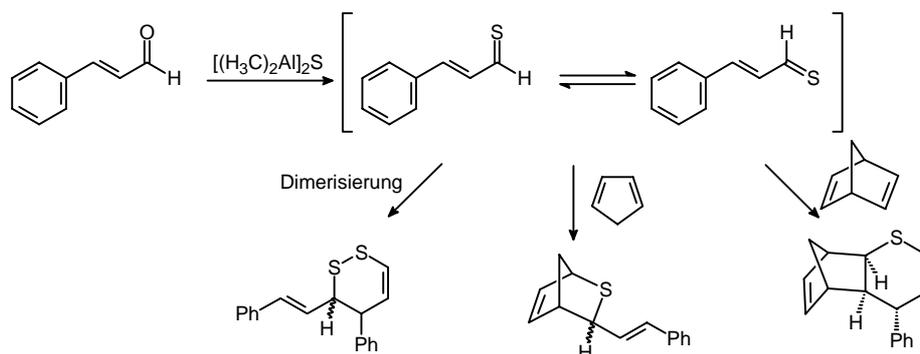


Abbildung 40: HDA-Reaktionen mit Thiozimaldehyd

Die Reaktionen mit Styrolderivaten zeigen, daß auch elektronisch “neutrale“ Dienophile Umsetzungen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Thioaldehyden oder Thioketonen eingehen können (Abbildung 41)<sup>[93]</sup>.

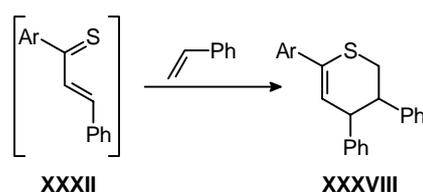


Abbildung 41: HDA-Reaktionen mit Styrolderivaten

Die Verwendung eines Vinylethers als Abfangreagenz zeigt eine Reaktion mit einem elektronenreichen Dienophil. Die Bildung des Regioisomers **XL** sollte nach Betrachtung der Orbitalkoeffizienten favorisiert sein. Die fast vollständige Bildung von **IXL** wird mit einem erhöhten Beitrag der Polarisation beider Edukte im Grundzustand erklärt, der über die Orbitalwechselwirkung dominiert (Abbildung 42)<sup>[91]</sup>.

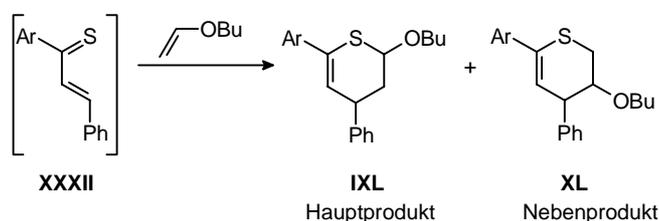


Abbildung 42: HDA-Reaktionen mit elektronenreichen Dienophilen

Die Betrachtung der Grenzorbitale verdeutlicht, daß bei den bisher gezeigten HDA-Reaktionen (Abbildung 38, 40, 41) die Thiocarbonylverbindungen sowohl an normalen als auch an inversen HDA-Reaktionen teilhaben können<sup>[91]</sup> (Abbildung 43).

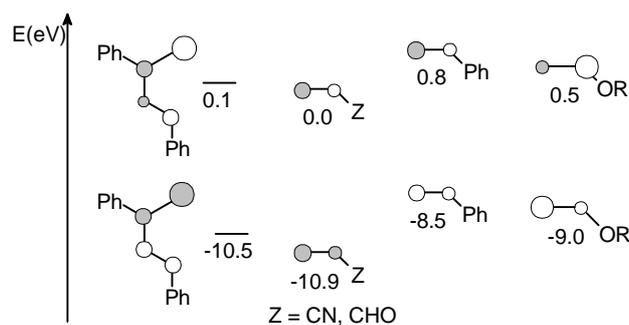


Abbildung 43: Lage der Grenzorbitale aus Abbildung 38, 41, 42

Die Wechselwirkung HOMO (Thioketon) - LUMO (Olefin) ist bei der Reaktion mit Acrolein am günstigsten. Bei den Umsetzungen mit Styrol oder Butylvinylether ist die LUMO (Thioketon) - HOMO (Olefin)-Korrelation ausschlaggebend.

Ab-initio-Berechnungen einer HDA-Reaktion mit einem Thiabutadien wurden erstmals 1993 am System Ethen-Thioacrolein durchgeführt<sup>[94]</sup>. Aus entropischer Sicht ist die Reaktion im Vergleich zum System Ethen-Butadien mit einer Aktivierungsentropie von  $\Delta S^\ddagger = -184$  J/(mol\*K) um den Faktor zwei ungünstiger. Allerdings sorgt die um 138 kJ/mol geringere Aktivierungsenthalpie und der große LUMO-Koeffizient am Schwefel (Abbildung 43) für eine insgesamt gesteigerte Reaktivität. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion konzertiert unter fast synchroner Ausbildung der S-C- und der C-C-Bindung mit inversem Elektronenbedarf abläuft.

Da auch cyclisch gespannte Olefine, wie Norbornen oder Norbornadien mit Thionen HDA-Reaktionen eingehen, können sterische Faktoren als Triebkraft der Cycloaddition in Betracht gezogen werden<sup>[91]</sup>. Spektroskopische Daten deuten auf eine *exo*-Substitution beim Cycloaddukt **XLI** hin, da eine Hochfeldverschiebung der Protonen am verbrückenden Kohlenstoff um ca. 4 ppm im Gegensatz zum unsubstituierten Substrat zu beobachten ist<sup>[95]</sup>. Im Norbornadien-Derivat **XLII** ist ein analoger Effekt erkennbar (Abbildung 44).

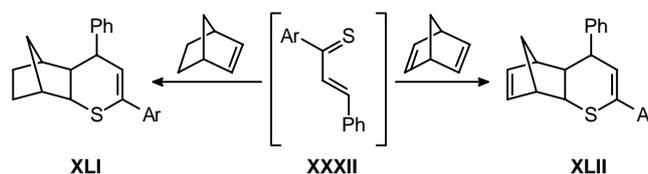


Abbildung 44: HDA-Reaktionen mit bicyclischen Dienophilen

Weiterhin reagieren Cumulene mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Thioaldehyden oder Thioketonen, wobei auch Heterocumulene wie z.B. Fluorenylidenketen-*N*-Phenylimin eingesetzt werden können. Sowohl die C=C- als auch die C=N-Doppelbindung im Ketenimin können als Dienophil fungieren<sup>[96]</sup> (Abbildung 45).

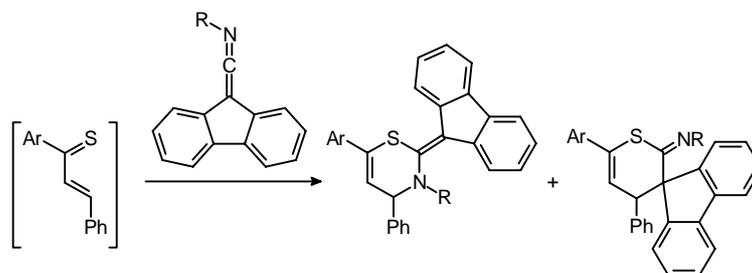


Abbildung 45: HDA-Reaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Thiocarbonylverbindungen mit Cumulen

Im Jahr 1991 gelang es der Arbeitsgruppe von Motoki erstmals eine asymmetrische HDA-Reaktion durchzuführen<sup>[97]</sup>. Dimethylfumarat (**XLIII**) wurde hierbei als chirales Dienophil eingesetzt. Man erhielt zwei der vier möglichen Diastereoisomeren, in einem Verhältnis von ungefähr 3:1. Wird  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator eingesetzt, kann der de von 48% auf 71% zugunsten von **XLIV** verbessert werden (Abbildung 46).

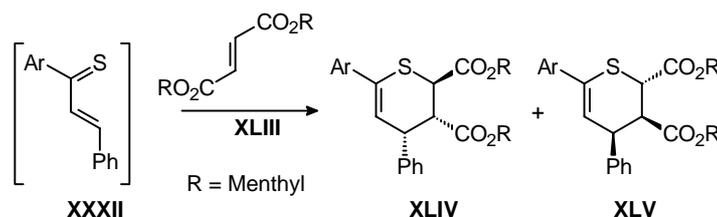


Abbildung 46: Asymmetrische HDA-Reaktion mit Dimethylfumarat

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei Umsetzungen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäureestern durch Zugabe von katalytischen oder äquimolaren Mengen  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{EtAlCl}_2$  oder  $\text{ZnCl}_2$  eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, und somit der Übergang zu milderen Reaktionsbedingungen erreicht werden kann<sup>[9, 83]</sup>. Die Stereoselektivität bezüglich der Stellung der Substituenten an Position 3 und 4 des Sechsrings konnte ebenfalls durch Zugabe einer Lewisäure verbessert werden<sup>[98]</sup>.

Wenngleich die  $\text{C}=\text{S}$ -Doppelbindung als Dienophil in HDA-Reaktionen fungieren kann, reagieren  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Thioketone mit Dienen bevorzugt als  $4-\pi$ -Systeme, wie bei den Umsetzungen mit Isopren und 1,4-Diphenylbutadien gezeigt wurde (Abbildung 47)<sup>[99]</sup>.

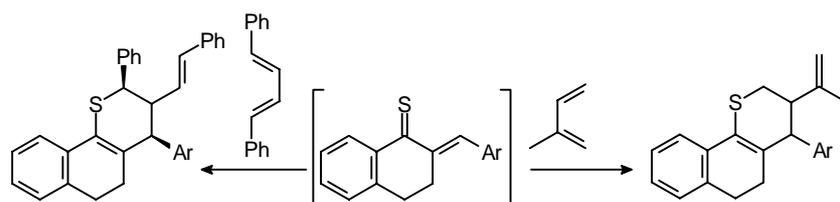


Abbildung 47: HDA-Reaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Thiocarbonylverbindungen mit Dienen

Im Gegensatz zu dem oben genannten Sachverhalt zeigen analoge Selenverbindungen ein ambivalentes Verhalten, da sie sowohl über die C=Se-Doppelbindung als auch über beide Doppelbindungen an Cycloadditionen beteiligt sein können<sup>[100]</sup>.

Einen interessanten Sonderfall stellen  $\alpha$ -Arylthioketone dar, die unter Einbeziehung einer Doppelbindung des Aromaten ebenfalls als Heterodiene interpretierbar sind. Eine entsprechende Reaktivität zeigt sich in der Umsetzung des Thions **XLVI** mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des Vinylthioethers **XLVII**, wie Abbildung 48 zeigt<sup>[101]</sup>.

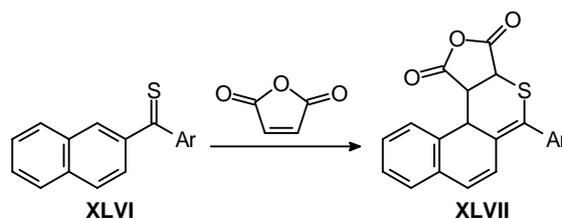


Abbildung 48: HDA-Reaktionen der  $\alpha$ -Arylthioketone

1,3-Oxathiane (**XXXLVIII**) können als synthetische Äquivalente von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Thioaldehyden angesehen werden<sup>[102]</sup>. Sie reagieren mit Styrolderivaten unter Bildung von 3,4-Dihydro-2*H*-thiopyranen in einer  $[4^++2]$ -Cycloadditions-Eliminierungsreaktion. Die reaktive Spezies ist hier ein Thienium-Kation (**II**), das durch Umsetzung von **XXXLVIII** mit einer harten Lewis-Säure generiert wird (Abbildung 49).

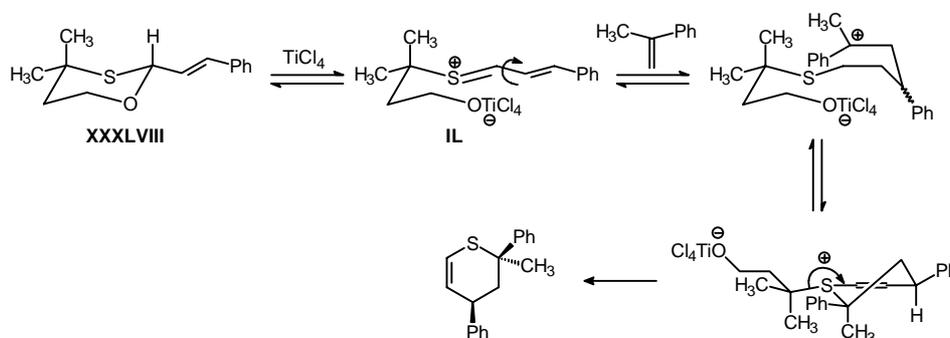


Abbildung 49: HDA-Reaktionen von 1,3-Oxathianen

### 2.3.2 Reaktionen der Thioaldehydkomplexe

Thioaldehyde und Thioketone, die aufgrund schneller Oligomerisierungsreaktionen nicht isolierbar sind, können mit konjugierten Dienen in  $[4+2]$ -Cycloadditionen abgefangen werden<sup>[18, 103]</sup>. Übergangsmetall-koordinierte Thioaldehyde und -ketone reagieren ebenfalls mit 1,3-Dienen unter Bildung von Thiopyran-Komplexen. Die Koordination an das Übergangsmetall verändert aber die Reaktivität und Stereochemie der Reaktion. Im Vergleich

## 2. Kenntnisstand

zu freien Thiocarbonylverbindungen sind beispielsweise Wolfram- oder Chrom-pentacarbonylverbindungen weniger reaktiv<sup>[20]</sup>. H. Fischer zeigte, daß Heteroaldehyd- und Heteroketon-Komplexe mit unterschiedlichen 1,3-Dienen reagieren<sup>[104]</sup>. Einen interessanten Aspekt bei der Umsetzung von Thiobenzaldehyd-Komplexen mit unsymmetrischen Dienen stellt die beobachtete Regioselektivität dar (Abbildung 50), die von elektronischen Faktoren bestimmt wird. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der anteilig erhaltenen Regioisomere.

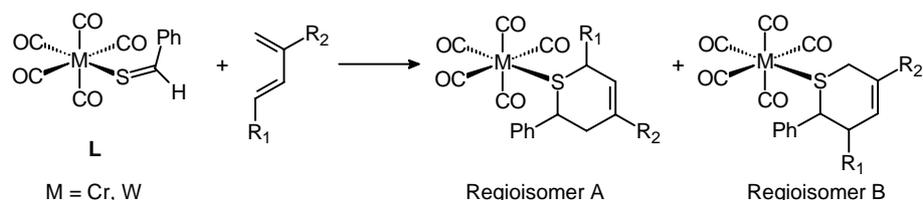


Abbildung 50: Cycloaddition von Thiobenzaldehyd-Komplexen mit unsymmetrischen Dienen

Tabelle 1: Anteile der erhaltenen Regioisomere **A** bzw. **B** bei der Umsetzung von Pentacarbonyl-Thiobenzaldehyd-Komplexen mit *trans*-1,3-Pentadien und Isopren

M	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	REGIOISOMER A : B
Cr	CH <sub>3</sub>	H	2.4 : 1
W	CH <sub>3</sub>	H	3 : 1
Cr	H	CH <sub>3</sub>	18.5 : 1

Die beobachtete Regioselektivität beim Isopren-Cycloaddukt zugunsten von Regioisomer A deutet darauf hin, dass der Unterschied der Orbitalkoeffizienten am Schwefel und am Kohlenstoff im LUMO von Thiobenzaldehyd durch Koordination an das Pentacarbonyl-Fragment deutlich erhöht wird<sup>[105]</sup>.

Die Umsetzung der Komplexe **L** mit Cyclopentadien liefert bevorzugt das *exo*-Produkt<sup>[106]</sup>. Dies steht im Gegensatz zur Diels-Alder-Reaktion von freien Thioaldehyden mit Cyclopentadien, wo hauptsächlich das *endo*-Isomer beobachtet wird. Die *exo/endo*-Verhältnisse betragen bei Cyclopentadien 5.9 : 1 (Chrom) und 7.3 : 1 (Wolfram)<sup>[106, 107]</sup>. Sterische Faktoren werden für die veränderte Selektivität verantwortlich gemacht. Es zeigt sich auch, dass sekundäre Orbitalwechselwirkungen keine entscheidende Rolle spielen.

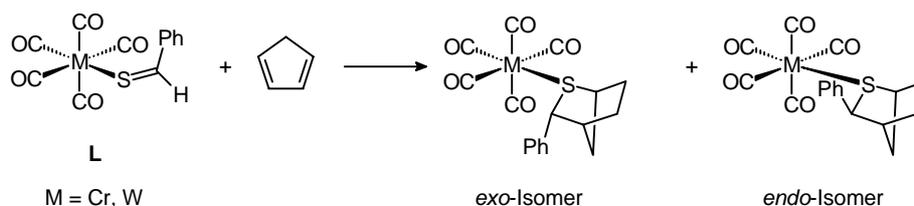


Abbildung 51: Cycloaddition von Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Cyclopentadien

Die Umsetzung von Ruthenium-Halbsandwich-Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Cyclopentadien und 2,3-Dimethylbutadien verläuft ebenfalls erfolgreich<sup>[63]</sup>. Die *exo/endo*-Selektivität liegt wie bei den bereits erwähnten Pentacarbonyl-Komplexen auf der Seite der *exo*-Isomere.

Kinetische Untersuchungen ergaben, dass es sich bei den Cycloadditionsreaktionen der Wolfram- und Ruthenium-Benzaldehyd-Komplexe um normale DA-Reaktionen unter HOMO(Dien)-LUMO(Dienophil)-Kontrolle handelt<sup>[63, 105, 106]</sup>. So steigt die Reaktivität, wenn die Substituenten an der Phenylgruppe des Thiobenzaldehyd-Liganden von OCH<sub>3</sub> über H nach Cl variiert wird<sup>[63]</sup>. Die geringere Reaktivität im Vergleich zu freien Thioaldehyden führt Fischer bei den Pentacarbonyl-Komplexen des Chroms und Wolframs auf das Anheben des LUMO's durch besetzte d-Orbitale der Metalle zurück.

### 2.3.3 Reaktionen der Ruthenium-Thiozimtaldehydkomplexe

Das große Synthesepotential der Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe zeigt sich bei HDA-Reaktionen. Derartige Reaktionen mit freien Thiozimtaldehyden sind wegen deren Instabilität relativ schwierig zu realisieren<sup>[89,90]</sup>.

Wie in Kapitel 2.3.1.2 erwähnt wurde, reagieren  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Thioaldehyde und Thioketone mit cyclischen Dienophilen wie Norbornen oder Norbornadien zu cyclischen Thioethern<sup>[91]</sup> (vgl. Abbildung 40, 44). Die in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Thiozimtaldehyd-Komplexe sollten als Heterodiene ebenfalls in der Lage sein, solche Reaktionen einzugehen (vgl. Abbildung 27). Bei den HDA-Reaktionen mit dppm- bzw. dppe-substituierten Komplexen entstehen racemische Gemische, da keine asymmetrische Induktion erfolgt.

So gehen z. B. die Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe **LI** mit Norbornadien HDA-Reaktionen unter Ausnutzung der Ringspannung des Norbornadiens ein. Man erhält die Ruthenium-Komplexe **LII** mit tricyclischen Thioethern als Liganden (Abbildung 52)<sup>[77]</sup>.

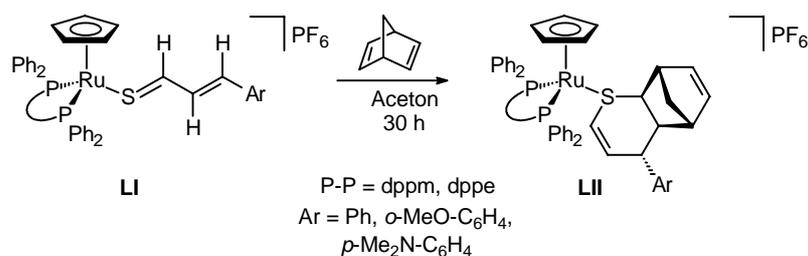


Abbildung 52: Umsetzung der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe mit Norbornadien

Es werden zwei Isomere beobachtet, wobei der Anteil des zweiten Isomers für eine genaue Strukturermittlung zu gering ist. Die *exo*-Struktur des Hauptproduktes sowie die Stellung des Liganden zum Metallzentrum konnte durch spektroskopische Methoden (COSY- und NOE-Experimente) verifiziert werden. Durch entsprechende Versuchsreihen wurde herausgefunden, dass der *de*-Wert je nach Chelatphosphan-Liganden (dppm oder dppe) und Substituenten am Thiozimaldehyd-Liganden zwischen 75 und 90 liegt<sup>[77]</sup>.

Eine Verbesserung der Stereoselektivität im Produkt konnte durch Einführung des chiralen (*S,S*)-Chiraphos als Chelatphosphan-Liganden nicht erreicht werden (Abbildung 53)<sup>[77]</sup>. Statt dessen wurde neben der Bildung des stereochemisch analogen Hauptproduktes **LIV** (*de* = 60) das Auftreten von drei weiteren Diastereomeren beobachtet.

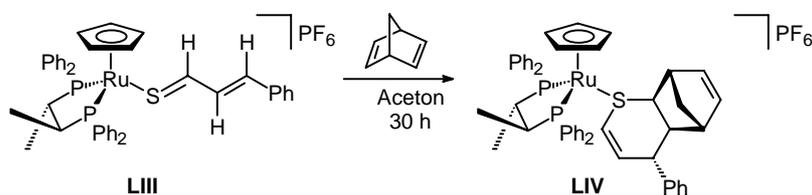


Abbildung 53: Umsetzung eines chiralen Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexes mit Norbornadien

Obwohl Maleinsäureanhydrid ein gängiges elektronenarmes Dienophil in homo- und heteronuklearen DA-Reaktionen ist, kommt es zwischen den Thiozimaldehyd-Komplexen **LI** und Maleinsäureanhydrid zu keiner Reaktion<sup>[109]</sup>. Sterische Gründe können möglicherweise für das Scheitern der Reaktion verantwortlich sein, da im Übergangszustand eine der beiden Carbonylgruppen des Dienophils auf das Metallfragment ausgerichtet sein müsste<sup>[77]</sup>. Dagegen ist, wie Abbildung 54 zeigt, bei der Umsetzung des Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexes **LV** mit Acrylsäureethylester, einem elektronenarmen Dienophil mit terminaler Doppelbindung, nach drei Tagen die Bildung des Cycloadduktes **LVI** zu beobachten. Auch von den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen kommt es nur mit Methylvinylketon zur HDA-Reaktion. Mesityloxid und *cis*-3-Penten-2-on reagieren hier nicht als Dienophile. Dieser Sachverhalt

bestätigt den Befund, dass nur elektronenarme Dienophile mit terminalen Doppelbindungen an HDA-Reaktionen partizipieren können<sup>[77]</sup>. Dies wird auch bei der Umsetzung mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden bestätigt.

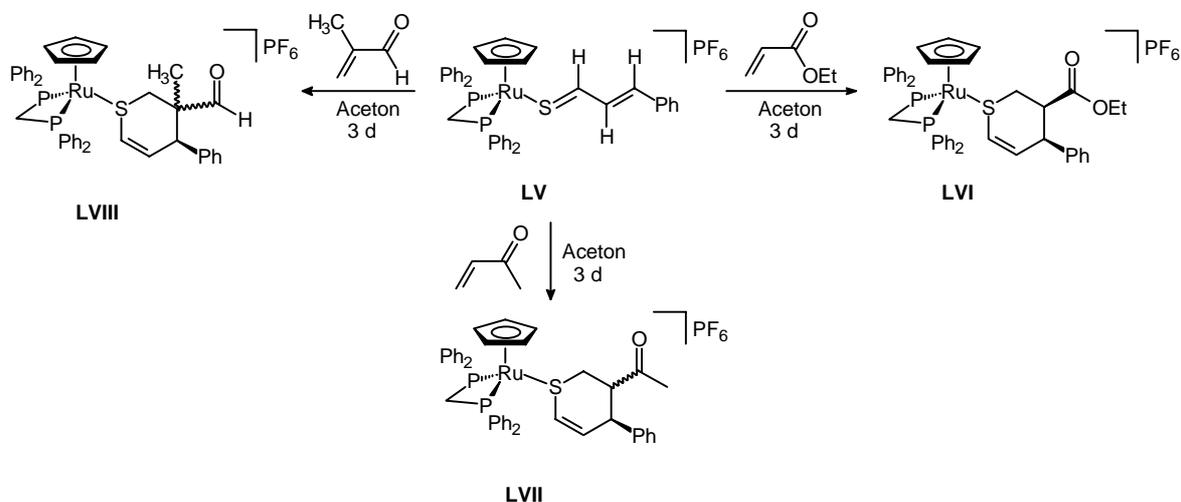


Abbildung 54: Umsetzung der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe mit elektronenarmen terminalen Dienophilen

Vinylether als elektronenreiche, sterisch anspruchslose Olefine mit terminaler Doppelbindung partizipieren ebenfalls als Dienophile in HDA-Reaktionen mit Thiozimaldehyd-Komplexen. Es ist das Auftreten von vier Isomeren zu beobachten, wobei als Hauptisomer das *endo*-Cycloaddukt **LIX** identifiziert werden kann (Abbildung 55)<sup>[77]</sup>.

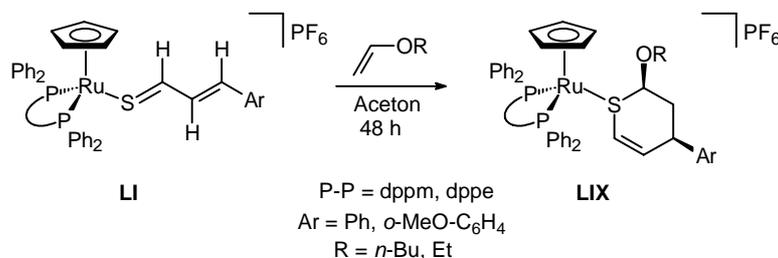


Abbildung 55: Umsetzung der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe mit Vinylethern

Auch Styrole, die als elektronisch neutrale Dienophile bezeichnet werden können, gehen HDA-Reaktionen mit Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexen ein. Man erhält ein Gemisch mehrerer Diastereomere und Regioisomere. Auffallend hierbei ist, daß man bei halogenierten Styrolderivaten ein anderes Diastereomer als Hauptprodukt erhält als bei nicht halogenierten. Anhand der spektroskopischen Daten kann man feststellen, daß bei nicht halogenierten Styrolen das *endo*-Isomer **LX** mit einem Anteil von ca. 70% als Hauptprodukt vorliegt, wie Abbildung 56 zeigt. Bei Styrolen mit elektronenziehenden Gruppen überwiegt hingegen das *exo*-Diastereomer **LXI** im Produktgemisch<sup>[77]</sup>.

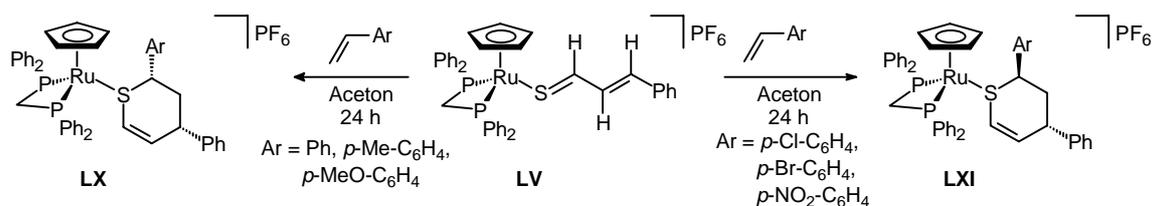


Abbildung 56: Umsetzung der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe mit Styrolen

Da HDA-Reaktionen der Thiozimaldehyd-Komplexe mit elektronisch unterschiedlichen Dienophilen möglich sind, ist es schwierig, den Charakter der Cycloaddition nach Sustmann anzugeben<sup>[9, 83]</sup>. Der direkte Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Umsetzungen mit Vinylethern und Acroleinderivaten ist aufgrund unterschiedlicher sterischer Belastungen sowie unterschiedlicher Regiochemie der Produkte problematisch. Styrolerivate eignen sich deshalb zur Bestimmung der Kinetik und dadurch zur Klassifizierung der DA-Reaktion. Die Auftragungen der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Hammett-Koeffizienten  $\sigma^+$  der Substituenten in Abbildung 57 ergibt eine eindeutige Aussage. Das lineare Hammett-Diagramm mit negativer Steigung zeigt im Vergleich mit Abbildung 34, daß es sich um eine Reaktion mit inversem Elektronenbedarf, also einer dominierenden LUMO (Dien) / HOMO (Olefin)-Interaktion, handelt<sup>[77]</sup>.

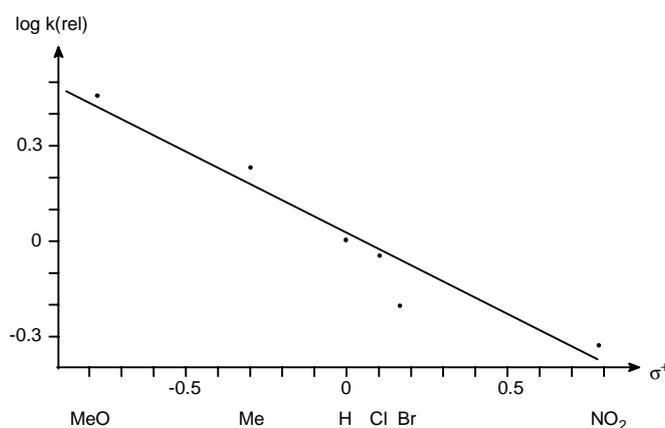


Abbildung 57: Kinetik der HDA-Reaktion von Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexen mit Styrolen

Die Umsetzung mit Acetylderivaten ergab, daß nur elektronenarme Verbindungen mit terminaler Dreifachbindung, wie Propiolsäuremethylester, als Dienophile reagieren können. Man erhält Ruthenium-4*H*-Thiopyran-Komplexe **LXII** in sehr guten Ausbeuten (Abbildung 58)<sup>[110]</sup>.

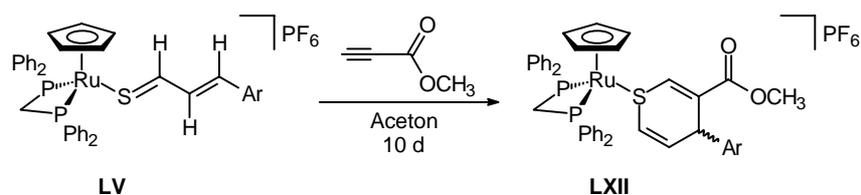


Abbildung 58: Umsetzung der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe mit Propiolsäuremethylester

## 2.4 Thiopyrane und Thiophene

### 2.4.1 Thiopyrane

Thiopyran ist die Bezeichnung für eine dem Pyran analoge ungesättigte Sechsringverbindung mit einem Schwefelatom im Ring, das als *2H*- oder *4H*-Thiopyran isolierbar ist (Abbildung 59)<sup>[111]</sup>.

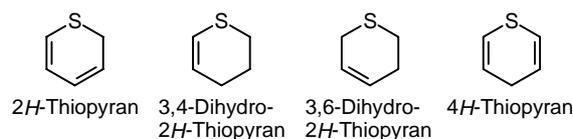


Abbildung 59: *2H*- und *4H*-Thiopyrane

Die Darstellung von Thiopyranderivaten kann auf viele unterschiedliche Arten erfolgen. Als acyclische Vorstufen kommen beispielsweise 1,5-Dicarbonylverbindungen, Thioenolate, Thioamide, Acetylenderivate oder Enamine in Frage. Man kann sie aber auch aus cyclischen Vorstufen, wie Thiopyryliumsalzen, Pyranen, Thiophenen, Thiopyronen oder anderen cyclischen Ketonen darstellen<sup>[112]</sup>.

Thiopyran-Verbindungen zeigen interessante biologische und pharmakologische Eigenschaften. Sie bewirken beispielsweise eine langanhaltende Erweiterung der Coronargefäße. Einige senken bei normotonen und hypertonen Menschen den Blutdruck und können somit als antihypertensive Mittel verwendet werden. Thiopyranderivate sind positiv inotrop und können als Karditonia Verwendung finden. Sie haben außerdem eine stark spasmolytische Wirkung auf das glatte Muskelgewebe des Magen- und Darmtrakts<sup>[113]</sup>. Thiopyrane finden auch als Neuroleptika (z. B. Chlorprothixen) Verwendung. Weiterhin sind sie aber auch Bestandteile von verschiedenen Farbstoffen (z. B. Thiopyronin)<sup>[111]</sup>.

Thiopyrane sind aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit Pyranen wichtige synthetische Zwischenprodukte bei der chemischen Synthese<sup>[114]</sup>. Man kann sie sowohl oxidieren als auch reduzieren<sup>[112]</sup>. Sie neigen zur Disproportionierung und lassen sich leicht in Cyclopentenderivate über eine Ramberg-Bäcklund-Reaktion umwandeln<sup>[114c]</sup>. An ihnen sind auch Additions- und Substitutionsreaktionen möglich. Durch Ringerweiterung und Ringverengung sind auch andere Heterocyclen aus Thiopyranen darstellbar<sup>[115]</sup>.

### 2.4.2 Thiophene

Thiophen, das 1883 von Meyer entdeckt wurde, ist ein Bestandteil des Steinkohlenteers und ein Begleiter des aus Teer gewonnenen Benzols, mit dem es aufgrund seines ausgeprägten aromatischen Charakters große physikalische und chemische Ähnlichkeit aufweist, weshalb die Trennung von Benzol Schwierigkeiten verursacht<sup>[116]</sup>. Gegen Reduktionsmittel und Oxidationsmittel ist Thiophen auffallend beständig, dagegen kann man es leicht acylieren, sulfonieren, chlorieren und nitrieren, wobei die Substitution bevorzugt in 2,5-Position eintritt. Auch nucleophile Angriffe am Thiophen unter Ringöffnung sind bekannt<sup>[117]</sup>.

Die in dieser Arbeit behandelten 2,3-Dihydrothiophene sind wohl am einfachsten aus aliphatischen  $\gamma$ -Bromketonen über die entsprechenden Thiole zugänglich<sup>[118]</sup>. Daneben treten 2,3-Dihydrothiophene in einer Vielzahl von Reaktionen als – häufig nicht isolierte – Zwischenprodukte auf dem Weg zu Thiophenen auf<sup>[119 – 121]</sup>. Hinsichtlich ihrer Reaktivität sind sie offenkettigen ungesättigten Thioethern eng verwandt<sup>[119]</sup>.

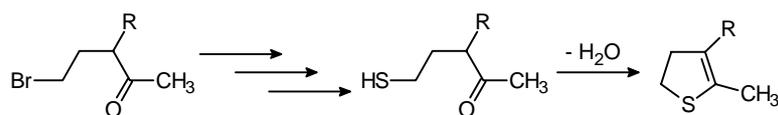


Abbildung 60: Allgemeine Darstellungsmethode für 2,3-Dihydrothiophene

### 3. Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Darstellung und Charakterisierung neuer achiraler und chiraler Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe des Typs  $[\text{CpRu}(\text{L})_2(\text{SCHC}(\text{R})\text{CHC}_6\text{H}_4\text{R}')] \text{PF}_6$  durch Kondensationsreaktionen von Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexen mit Zimtaldehyd-Derivaten erforscht werden.

Weiterhin war die Reaktivität der erhaltenen Thiozimtaldehyd-Komplexe in HDA-Reaktionen zu untersuchen. Die Thiozimtaldehyd-Komplexe sollten dabei als Heterodiene mit Dienophilen unterschiedlichen elektronischen Charakters umgesetzt werden. Hierbei war besonders auf die Einflüsse der Reaktionsbedingungen bzw. Substituenten bezüglich Regioselektivität und Stereoselektivität zu achten. Die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse von achiralen Thiozimtaldehyd-Komplexen auf chirale Komplexe würde somit, bedingt durch den prochiralen Thiozimtaldehyd-Liganden, diastereoselektive HDA-Reaktionen erlauben. Außerdem war die Untersuchung der [4+1]-Reaktion der Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe mit Diazomethanderivaten von großem Interesse.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Möglichkeit zur Abspaltung des erhaltenen Cycloadduktes zu finden, um in Einzelfällen die erhaltenen Diastereoselektivitäten mittels HPLC-Messungen an chiraalem Säulenmaterial zu verifizieren. Die metallorganische Komponente sollte in diesem Zusammenhang in einer möglichst wiederverwertbaren Form zurückerhalten werden.

## 4. Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Darstellung der Bis(phosphan)-Hydrosulfid-Komplexe

Die in Kapitel 2.2.2 vorgestellte Methode zur Darstellung von Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexen geht von Cyclopentadienyl-Ruthenium-Bis(phosphan)-Hydrosulfid-Komplexen aus. Folglich steht am Anfang die Synthese geeigneter Ruthenium-Hydrosulfid-Komplexe.  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{SH}$  war der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse<sup>[122]</sup>. In Anbetracht der räumlichen Belastung durch die sterisch anspruchsvollen  $\text{PPh}_3$ -Liganden ist die Synthese von Komplexen mit räumlich weniger anspruchsvollen Chelatphosphanen leicht möglich.

#### 4.1.1 Darstellung von $\text{CpRu}(\text{dppm})\text{SH}$

Den Ausgangspunkt der Synthese von Ruthenium-Halbsandwich-Komplexen stellt  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  (**1**) dar. Dieser Komplex ist in hohen Ausbeuten direkt aus Ruthenium-III-chlorid zugänglich<sup>[123]</sup>.

Da die Verbindung  $\text{CpRu}(\text{dppm})\text{SH}$  (**2**) nicht in einer Einstufen-Reaktion aus **1** zugänglich ist, wird zuerst der Chloro-Komplex  $\text{CpRu}(\text{dppm})\text{Cl}$  synthetisiert<sup>[123]</sup>, aus welchem durch Umsetzung mit Natriumhydrosulfid **2** erhalten wird (Abbildung 61)<sup>[124]</sup>.

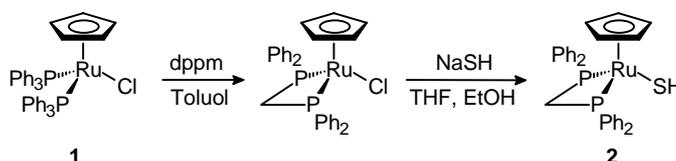


Abbildung 61: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{dppm})\text{SH}$  (**2**)

#### 4.1.2 Darstellung von $\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$

Ein wichtiger Punkt der vorliegenden Arbeit ist die Umsetzung chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Dienophilen. Chirale Halbsandwich-Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe lassen sich am einfachsten durch Einbau von chiralen Chelatphosphanen erhalten. Die

Synthese von  $\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  (**4**) ist im Gegensatz zur Darstellung von **2** auch direkt in einem Schritt ausgehend von **1** möglich. Hierzu wird **1** mit Natriumhydrogensulfid und  $(S,S)$ -Chiraphos analog zur Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{dppe})\text{SH}$  umgesetzt<sup>[110]</sup>. Zum anderen ist auch erst ein Phosphanaustausch unter Erhalt der Verbindung  $\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{Cl}$  (**3**)<sup>[125]</sup> und in einem weiteren Schritt die Einführung der Hydrogensulfidgruppe möglich (Abbildung 62).

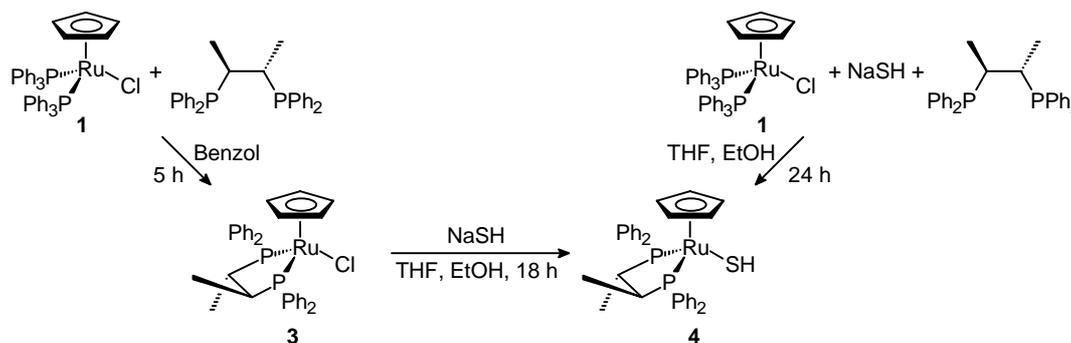


Abbildung 62: Darstellung von  $\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  (**4**)

Die zweistufige Synthese liefert **4** in höherer Ausbeute, da die Abtrennung der ebenfalls entstehenden freien Phosphane aufgrund der guten Löslichkeit von **4** in unpolaren Lösungsmitteln nur mit Verlusten möglich ist.

Die Dissymmetrie von **4** wird am  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum deutlich, welches charakteristische Dubletts für jedes der diastereotopen Phosphoratome des chiralen  $(S,S)$ -Chiraphos-Liganden zeigt. Die chemische Verschiebung des Hydrogensulfidprotons liegt mit  $-4.38$  im gleichen Bereich wie die ähnlicher Hydrogensulfid-Komplexe<sup>[122]</sup>. Das Hydrogensulfidproton erscheint als Triplet, da die Kopplungskonstanten zu den beiden asymmetrischen Phosphorkernen mit  $7.0$  Hz gleich groß sind.

Tabelle 1: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **3** und **4**

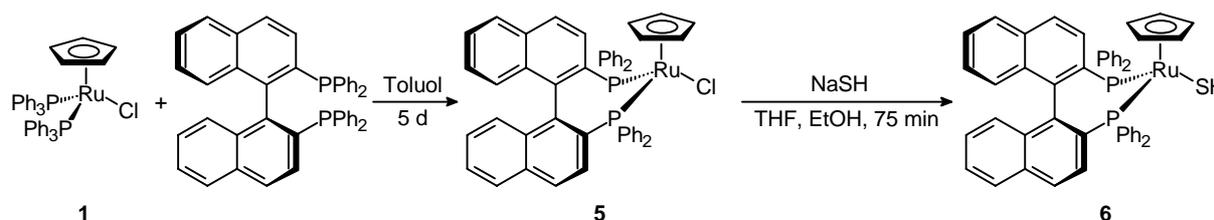
$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)				
Komplex	Cp	chirC <sub>a</sub> H <sub>3</sub>	chirC <sub>b</sub> H <sub>3</sub>	SH
<b>3</b>	4.27, s	0.98, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 10.8$ Hz	0.76, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 11.2$ Hz	---
<b>4</b>	4.42, s	0.90, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 10.8$ Hz	0.87, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 11.2$ Hz	-4.38, t, $^3J_{\text{H-P}} = 7.1$ Hz

Tabelle 2: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **3** und **4**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)	
Komplex	
<b>3</b>	85.25 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz), 66.40 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz)
<b>4</b>	88.72 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 38$ Hz), 73.86 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 38$ Hz)

#### 4.1.3 Darstellung von $\text{CpRu}\{(\text{S})\text{-Binap}\}\text{SH}$

Die Darstellung des chiralen Komplexes  $\text{CpRu}\{(\text{S})\text{-Binap}\}\text{SH}$  (**6**) ist ausgehend von **1** über einen zweistufigen Syntheseweg möglich. Man synthetisiert zuerst den chiralen Chloro-Komplex  $\text{CpRu}\{(\text{S})\text{-Binap}\}\text{Cl}$  (**5**), welcher mit Natriumhydrogensulfid nach Abbildung 63 zum Hydrogensulfid-Komplex **6** umgesetzt werden kann.

Abbildung 63: Darstellung von  $\text{CpRu}\{(\text{S})\text{-Binap}\}\text{SH}$  (**6**)

Nach 75 Minuten Erhitzen unter Rückfluss eines THF/Ethanol-Gemisches erhält man **6** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als orangefarbenes Pulver. Die relativ gute Löslichkeit von **6** in Pentan bzw. Ether führt zu Ausbeuteverlusten. Hierin liegt auch die Erklärung einer prinzipiell möglichen, aber unökonomischen Ein-Stufen-Reaktion. Das dabei anfallende freie  $\text{PPh}_3$  müsste durch Waschen mit Pentan abgetrennt werden, wobei die Ausbeuten an **6** aber unter 50% fallen.

Neben Komplex **6** entsteht bei der Umsetzung mit NaSH noch ein nicht identifiziertes gelbes Nebenprodukt, das aufgrund seiner guten Löslichkeit in Pentan aber bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung leicht abtrennbar ist.

Ausgehend vom Chloro-Komplex **5** erhält man den entsprechenden enantiomerenreinen Hydrogensulfid-Komplex **6**. Die Phosphoresonanzen von **5** und **6** erscheinen wieder als AB-Systeme, das Hydrogensulfidproton von **6** wird wegen der Kopplung mit den beiden nicht äquivalenten Phosphorkernen zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Die Signale des

(*S*)-Binap-Liganden sind durch Aufspaltungen höherer Ordnung so kompliziert, dass sie nur als Multipletts beobachtet werden.

Tabelle 3: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
Komplex	Cp	SH
<b>5</b>	4,32, s	---
<b>6</b>	4,36, s	-4.41, dd, $^3J_{\text{H-P}} = 3.7$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 5.0$ Hz
<b>Nebenprodukt</b>	4.54, s	---

Tabelle 4: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)	
Komplex	
<b>5</b>	55.44, 48.54 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 53$ Hz)
<b>6</b>	53.89, 42.53 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 52$ Hz)
<b>Nebenprodukt</b>	145.48, 63.54 (AX-System, $J_{\text{A-X}} = 44$ Hz)

#### 4.1.4 Darstellung von $\text{CpRu}(\text{bbpe})\text{SH}$

Die Synthese von  $\text{CpRu}(\text{bbpe})\text{Cl}$  (**7**) erfolgt analog der Syntheseroute von Hoke<sup>[126]</sup>. Durch Umsetzung von **1** mit bbpe erhält man den gewünschten Chloro-Komplex **7**. Der Komplex **7** ist ein gelbes, luftstabiles Pulver, das in den meisten polaren organischen Solventien gut löslich und auch gegenüber chlorierten Lösungsmitteln unempfindlich ist. Im zugehörigen Protonenresonanzspektrum sind im aromatischen Bereich nur Multipletts für die beiden Naphthylsysteme erkennbar. Die diastereotopen Protonen der Ethylenbrücke spalten ebenfalls zu Multipletts auf. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Phosphorkerne ein AB-System mit einer Kopplung von 15 Hz.

Ausgehend von Verbindung **7** sollte der Hydrogensulfid-Komplex  $\text{CpRu}(\text{bbpe})\text{SH}$  (**8**) durch Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid dargestellt werden. Hierzu wurde **7** in 20 ml Ethanol/THF (1:1) mit einem dreifachen Überschuss NaSH 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es wurde aber NMR-spektroskopisch nicht der erwartete Komplex **8** gefunden, sondern nur

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

ein nicht identifizierbares Zersetzungsprodukt und nicht umgesetztes Edukt **7**. Auch eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 3 Tage führte nicht zu einem positiven Ergebnis.

Als nächstes wurde versucht, den Komplex **8** durch Umsetzung des literaturbekannten  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{SH}$  (**9**)<sup>[122]</sup> mit bbpe direkt in Toluol durch Erhitzen darzustellen. Die spektroskopische Untersuchung dieser Reaktionsprobe ergab neben nicht umgesetztem bbpe nur freies  $\text{PPh}_3$  und nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte, die kein Hydrogensulfid enthielten. Auch die Durchführung der Reaktion bei 20 °C über 5 Tage oder die Zugabe von Diglyme als etwas polareres Lösungsmittel führte nicht zur Bildung von **8**.

Die Umsetzung von **7** mit PPN-SH, einem guten Hydrogensulfid-Übertragungsreagenz, führte in siedendem Toluol ebenfalls nicht zu einer Bildung von **8**.

Wird dagegen **7** mit Natriumhydrogensulfid und Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator in siedendem Toluol umgesetzt, kann neben freiem  $\text{PPh}_3$ , nicht umgesetzten Edukt und diversen Zersetzungsprodukten auch in ca. 2% Ausbeute der Komplex **8** erhalten werden. Die Reaktion von **7** direkt mit einem Überschuss an Tetrabutylammoniumhydrogensulfid führte aber zu keiner Verbesserung der Ausbeute.

Wird als Phasentransferkatalysator ein Kronenether, wie 18-Krone-6, bei der Umsetzung von **7** mit NaSH in Toluol benutzt, kann der gesuchte Komplex **8** ebenfalls in einer Ausbeute von ca. 2% NMR-spektroskopisch detektiert werden. Wegen dieser geringen Ausbeute und der großen Anzahl nicht identifizierbarer Nebenprodukte ist auf eine Reinigung dieser Produktgemische verzichtet worden.

Ein Grund für das Misslingen des Chlorid-Hydrogensulfid-Austausches kann derzeit nicht angegeben werden. Vermutlich kommt es im Verlauf der Reaktion zu einem P-O-Bindungsbruch. Auch der wesentlich schwächere  $\sigma$ -Donorcharakter dieses Liganden kann eine Ursache für das Misslingen der Synthese von **8** sein.

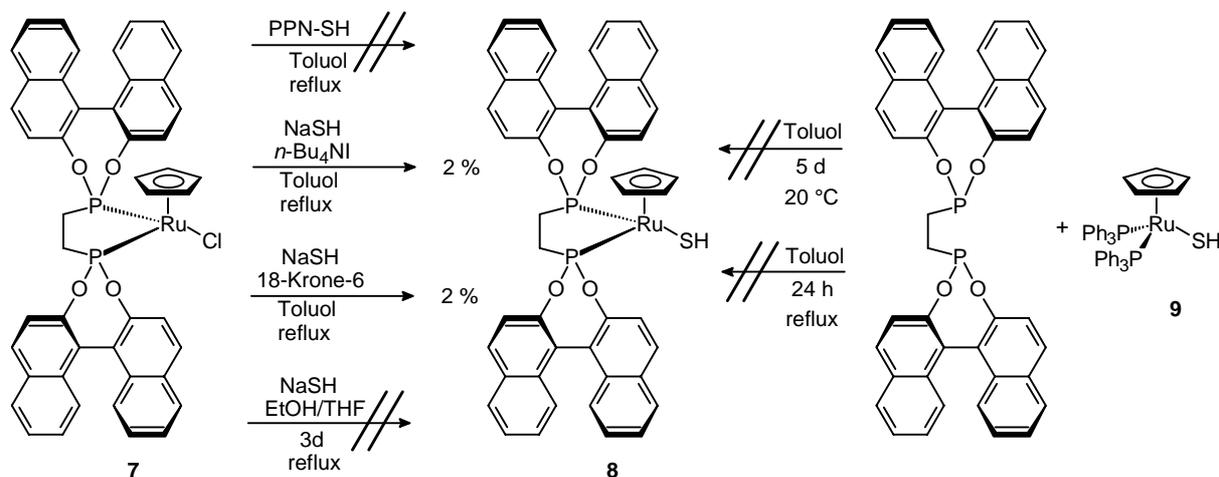


Abbildung 64: Versuche zur Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{bbpe})\text{SH}$  (**8**)

#### 4.1.5 Darstellung von CpRu{(S,S)-BDPP}SH (**11**)

Wie schon in 4.1.2 erwähnt, ist die Umsetzung chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit unterschiedlichen Dienophilen ein zentraler Punkt dieser Arbeit. Es ist von großem Interesse, wie sich die Diastereomerenverhältnisse ändern, wenn statt (*S,S*)-Chiraphos das um eine CH<sub>2</sub>-Einheit erweiterte chirale Phosphan (*S,S*)-BDPP verwendet wird. Die Darstellung von CpRu{(*S,S*)-BDPP}SH (**11**) ist wie bei **4** auf zwei unterschiedlichen Wegen möglich. Zum einen gelingt die direkte Synthese ausgehend von **1** durch Umsetzung mit (*S,S*)-BDPP und Natriumhydrogensulfid in einem Schritt. Zum anderen ist auch erst ein Phosphanaustausch zur Verbindung CpRu{(*S,S*)-BDPP}Cl (**10**) und in einem zweiten Schritt die Einführung der Hydrogensulfidgruppe möglich.

Aufgrund der relativ guten Löslichkeit von **11** in Ether bzw. Pentan ist die zweistufige Synthese zu favorisieren, da hier eine Abtrennung des ebenfalls entstehenden PPh<sub>3</sub> vom Chloro-Komplex säulenchromatographisch erfolgen kann.

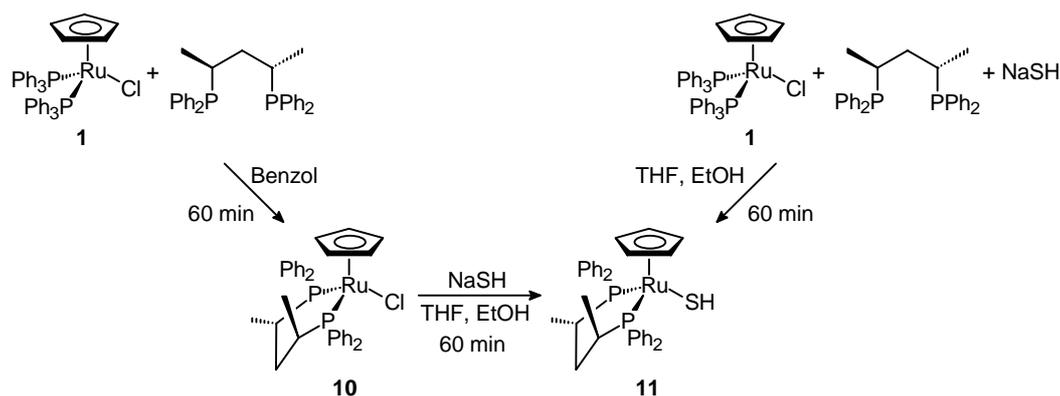


Abbildung 65: Darstellung von CpRu{(*S,S*)-BDPP}SH (**11**)

Wie beim Chiraphos-Liganden erscheinen auch beim (*S,S*)-BDPP-Liganden von **10** und **11** die Methylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als dd-Systeme. Hierfür ist je eine <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>- sowie eine <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub>-Kopplung verantwortlich. Hingegen können die Kopplungen der Methinprotonen und der Methylenbrücke nicht aufgelöst werden; sie treten als Multipletts auf. Die chemische Verschiebung des Hydrogensulfidprotons liegt mit -3.59 ppm im gleichen Bereich wie die der bisher beschriebenen SH-Komplexe. Es erscheint als dd-Signal aufgrund der unterschiedlichen <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub>-Kopplungen zu den beiden diastereotopen Phosphorkernen. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt für die Phosphorkerne ein AB-System mit einer Kopplung von 54 Hz.

Tabelle 5: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **10** und **11**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)				
Komplex	Cp	chirC <sub>a</sub> H <sub>3</sub>	chirC <sub>b</sub> H <sub>3</sub>	SH
<b>10</b>	4.14, s	1.07, m	1.07, m	---
<b>11</b>	4.27, s	0.90, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 10.5$ Hz	1.26, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 13.9$ Hz	-3.59, dd, $^3J_{\text{H-P}} = 4.6$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 8.4$ Hz

Tabelle 6: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **10** und **11**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)	
Komplex	
<b>10</b>	55.59, 41.21 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 59$ Hz)
<b>11</b>	58.98, 47.83 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 54$ Hz)

#### 4.1.6 Versuche zur Darstellung von $\text{CpRu}(\text{dppe-F}_{20})\text{SH}$

In die Untersuchungen zur Reaktivität von Thiozimaldehyd-Komplexen sollten auch weniger elektronenreiche Derivate aufgenommen werden. Die Darstellung des perfluorierten Chloro-Komplexes  $\text{CpRu}(\text{dppe-F}_{20})\text{Cl}$  (**12**) ist ausgehend von **1** durch Umsetzung mit  $\text{dppe-F}_{20}$  in siedendem Toluol innerhalb von 4 Tagen möglich. Die gelbe, luftstabile Verbindung zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein charakteristisches Singulett-Signal bei 52.45 ppm. Die Protonen der Ethylenbrücke spalten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu Multipletts zwischen 2.83 und 3.12 ppm auf. Der Hydrogensulfid-Komplex  $\text{CpRu}(\text{dppe-F}_{20})\text{SH}$  (**13**) sollte aus Verbindung **12** durch Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid auf die schon mehrfach beschriebene Weise dargestellt werden. Es wurde aber NMR-spektroskopisch nicht der erwartete Komplex **13** gefunden, sondern nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte.

Die direkte Synthese ausgehend von **1** durch Umsetzung mit  $\text{dppe-F}_{20}$  und Natriumhydrogensulfid in einem Schritt gelang ebenfalls nicht. Auch hier erhielt man neben  $\text{PPh}_3$  und nicht umgesetztem  $\text{dppe-F}_{20}$  nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte, die kein Hydrogensulfid enthalten.

Ferner gelang es auch nicht, **13** durch Umsetzung von **9** mit dppe-F<sub>20</sub> direkt in Toluol durch Erhitzen darzustellen. Die spektroskopische Untersuchung dieser Reaktionsprobe ergab neben nicht umgesetztem dppe-F<sub>20</sub> nur freies PPh<sub>3</sub> und nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte. Auch die Durchführung der Reaktion bei 20 °C über 5 Tage oder die Zugabe von Diglyme als polares Lösungsmittel führte nicht zur Bildung von **13**.

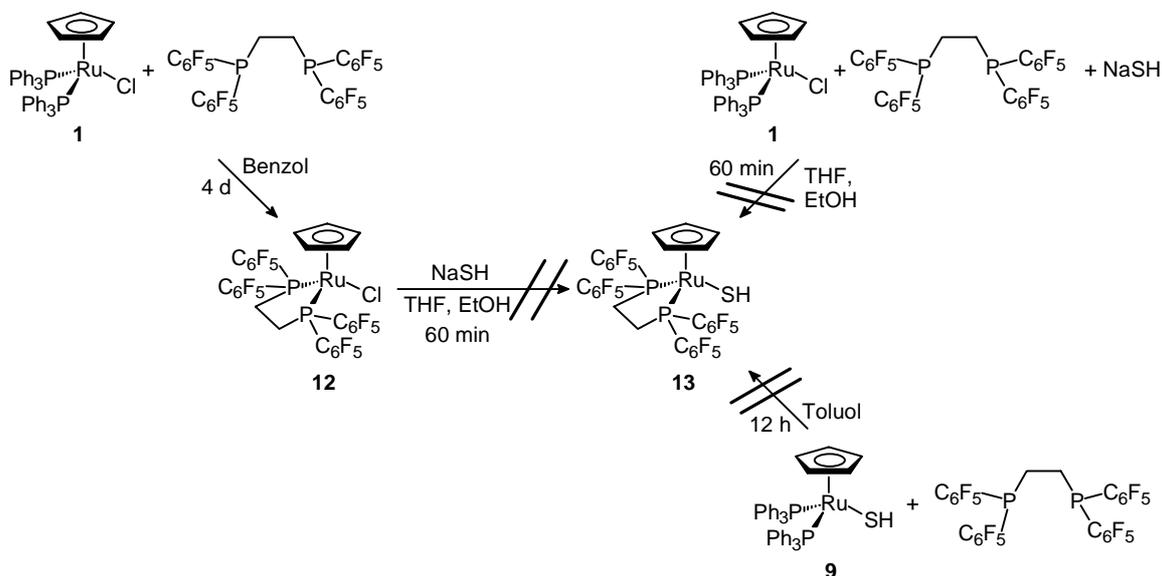


Abbildung 66: Versuche zur Darstellung von CpRu(dppe-F<sub>20</sub>)SH (**13**)

#### 4.1.7 Darstellung von CpRu(dppa)SH

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung eines elektronenarmen Ruthenium-Komplexes wäre die Umsetzung von **1** mit einem Trifluormethansulfonyl-substituierten Bis(diphenylphosphino)amin (**16**). Zu dessen Synthese wurde Lithium-bis-(diphenylphosphino)amid (**15**) durch Umsetzung von dppa (**14**) mit *n*-Buthyllithium-Lösung in Benzol nach einer bekannten Vorschrift hergestellt<sup>[127, 128]</sup>. In das so erhaltene Lithiumamid **15** wurde Trifluormethansulfonsäurechlorid bei – 196 °C einkondensiert<sup>[129]</sup>. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur konnte aber nicht die gesuchte Verbindung **16** isoliert werden, sondern man erhält nur ein nicht identifizierbares und nicht auftrennbares Produktgemisch. Auch die Durchführung der gleichen Reaktion bei 65 °C in THF führte nicht zur Bildung des gewünschten Produktes<sup>[130]</sup>.

Wurde **14** mit Triethylamin und Trifluormethansulfonsäurechlorid in Dichlormethan bei – 78 °C umgesetzt, erhielt man die Verbindung **16** ebenfalls nicht. Es waren NMR-spektroskopisch bis zu 6 verschiedene Produkte detektierbar.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

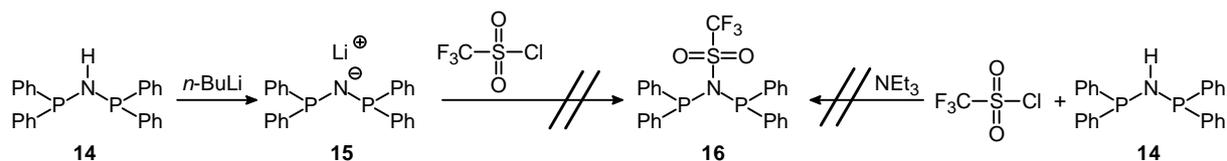


Abbildung 67: Versuche der Darstellung von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$  (**16**)

Die Reaktion von **1** mit dem Phosphan **14** führt in siedendem Benzol zur Bildung von  $\text{CpRu}(\text{dppa})\text{Cl}$  (**17**)<sup>[131]</sup>. Als Nebenprodukte dieser Reaktion entstehen außerdem noch die beiden ionischen Verbindungen  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2)]\text{Cl}$  (**18**) und  $[\text{CpRu}(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2)(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2)]\text{Cl}$  (**19**) in geringen Ausbeuten. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann **17** als Singulett-Signal bei 72.04 ppm eindeutig von den beiden Nebenprodukten **18** und **19** unterschieden werden. Die Abtrennung der ionischen Nebenprodukte erfolgt säulenchromatographisch.

Durch Deprotonierung von **17** mit  $n\text{-BuLi}$  und anschließende Umsetzung mit  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  sollte der substituierte  $\text{Ru}(\text{dppa})$ -Komplex **20** entstehen. Durch NMR-spektroskopische Untersuchung konnte aber die Bildung von **20** ausgeschlossen werden. Die Reaktion von **17** mit  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  unter Verwendung von  $\text{K-O}t\text{Bu}$  als Base ergab ebenfalls nicht die Bildung von **20**. Es waren spektroskopisch nur Zersetzungsprodukte zu erfassen.

Hingegen führt die Reaktion des Chloro-Komplexes **17** mit Natriumhydrogensulfid in einem siedendem Ethanol/THF-Gemisch zur Bildung des erwarteten Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexes **21**.

Dessen NMR-spektroskopische Daten reihen sich zwanglos in die der anderen Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexe ein.

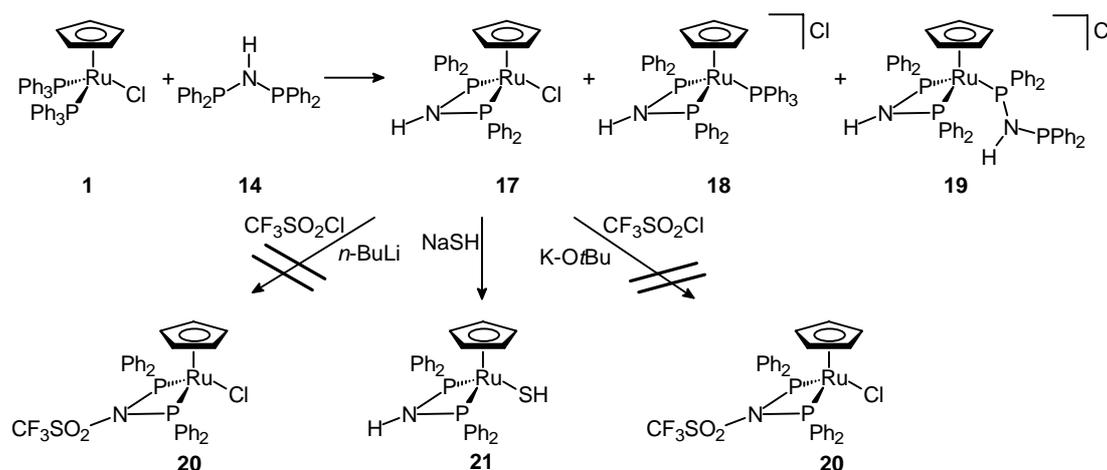


Abbildung 68: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{dppa})\text{SH}$  (**21**)

Tabelle 7: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **17** und **21**

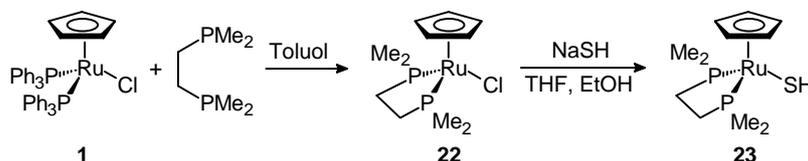
$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)			
Komplex	NH	Cp	SH
<b>17</b>	5.05, bs	4,14, s	---
<b>21</b>	5.21, t, $^2J_{\text{H-P}} = 7.1$ Hz	4,60, s	-4.03, t, $^3J_{\text{H-P}} = 8.3$ Hz

Tabelle 8: Charakteristische  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der Verbindungen **17** und **21**

$^{31}\text{P-NMR } \delta$ (ppm)	
Komplex	
<b>17</b>	72.04, s
<b>21</b>	75.39, s

#### 4.1.8 Darstellung von $\text{CpRu}(\text{dmpe})\text{SH}$

Der sterisch wenig anspruchsvolle, elektronenreiche dmpe-Ligand erhöht im Vergleich zum dppm- oder (*S,S*)-Chiraphos-Liganden die Nucleophilie und somit die Reaktivität der SH-Gruppe von Hydrogensulfid-Komplexen gegenüber verschiedenen Zimtaldehyden<sup>[132]</sup>. Die Darstellung des Ruthenium-dmpe-Hydrogensulfid-Komplexes **23**, der als Edukt für die dmpe-Thiozimtaldehyd-Komplexe benötigt wird, erfolgt ausgehend vom entsprechenden dmpe-Chloro-Komplex **22**<sup>[133]</sup> nach einer im eigenen Arbeitskreis entwickelten Methode (Abbildung 69)<sup>[134]</sup>. Die Ausbeute des gelben, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexes liegt bei 50 %.

Abbildung 69: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{dmpe})\text{SH}$  (**23**)

#### 4.1.9 Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})\text{SH}$ und $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$

Die Substitution von Cp durch  $\text{Cp}^*$  bewirkt auf Grund des stärkeren  $\pi$ -Donor- und schwächeren  $\pi$ -Akzeptorvermögens des  $\text{Cp}^*$  in den Komplexen eine Zunahme des kovalenten und eine Abnahme des ionischen Bindungscharakters<sup>[135]</sup>. Durch die erhöhte sterische Abschirmung des Zentralmetalls werden zum einen kinetisch labile Verbindungen stabilisiert, zum anderen intermolekulare Wechselwirkungen geschwächt und dadurch polymere Strukturen vermieden<sup>[136]</sup>. Weiterhin ist oft eine Erhöhung der thermischen Stabilität, des Dampfdruckes sowie der Löslichkeit feststellbar<sup>[135, 137]</sup>. Die wichtigste Auswirkung ist jedoch die erhöhte Elektronendichte am Zentralmetall<sup>[135, 138]</sup>.

Die Darstellung der Chloro-Komplexe  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})\text{Cl}$  (**25**) und  $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{Cl}$  (**26**) erfolgt ausgehend vom literaturbekannten Komplex  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  (**24**)<sup>[139]</sup> nach einer im eigenen Arbeitskreis entwickelten Methode in siedendem Toluol bzw. Dichlormethan<sup>[140]</sup>. Die entsprechenden Hydrogensulfid-Komplexe  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})\text{SH}$  (**27**) und  $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  (**28**) werden aus den Chloro-Komplexen durch Reaktion mit Natriumhydrogensulfid erhalten.

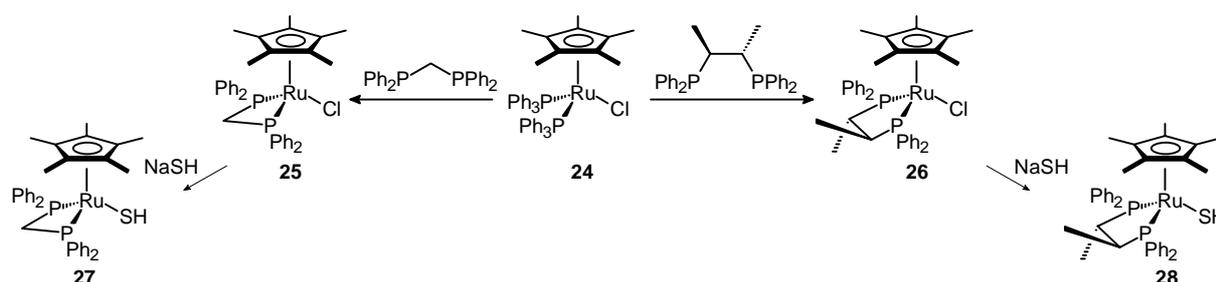


Abbildung 70: Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})\text{SH}$  (**27**) und  $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  (**28**)

In ihren spektroskopischen Daten ähneln die  $\text{Cp}^*$ -Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexe **27** und **28** den entsprechenden Cp-Komplexen. Das  $\text{Cp}^*$ -Signal erscheint auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Singulett. Die spektroskopischen Daten von **27** und **28** werden in den Tabellen 9 und 10 zusammengefasst.

Tabelle 9: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **27** und **28**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)	
Komplex	
<b>27</b>	12.87, s
<b>28</b>	85.97, 80.35 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 27$ Hz)

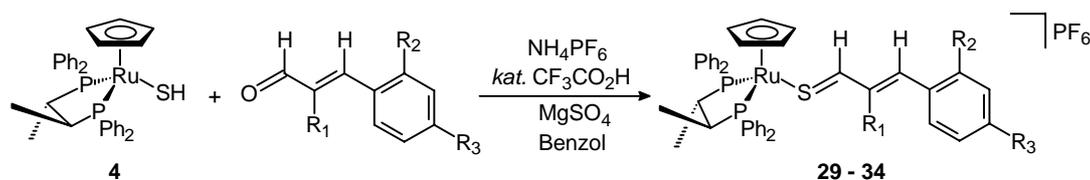
Tabelle 10: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **27** und **28**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
Komplex	$\text{Cp}^*$	SH
<b>27</b>	1.83, vt, $^4J_{\text{H-P}} = 2.0$ Hz	-3.33, vt, $^3J_{\text{H-P}} = 11.5$ Hz
<b>28</b>	1.47, s	-4.82, t, $^3J_{\text{H-P}} = 7.7$ Hz

## 4.2 Darstellung kationischer Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe

### 4.2.1 Darstellung der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -Thiozimaldehyd-Komplexe

Die Darstellung der enantiomerenreinen Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe **29** - **35** erfolgt ausgehend von den Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexen **4** in Anlehnung an die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Vorschrift (Abbildung 27)<sup>[77, 110]</sup>. Durch das chirale Phosphan  $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$  induziert sollte es möglich sein, asymmetrische Cycloadditionen mit hohen Diastereoselektivitäten durchzuführen. Im Gegensatz zur bisher bekannten Vorschrift<sup>[77]</sup> ist die Zugabe eines 20-fachen Überschusses an Zimaldehyd hier nicht nötig, ein dreifacher Überschuss ist völlig ausreichend. Zum Abfangen des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers wird ein Überschuss an getrocknetem Magnesiumsulfat zugegeben. Die Zugabe einer katalytischen Menge an Trifluoressigsäure reicht bei gleichzeitiger Zugabe von 1.2 eq. Ammoniumhexafluorophosphat aus. Aufgrund der geringen Konzentration des Zimaldehydes ist die Reaktion erst nach einigen Stunden beendet. Nach Abtrennen von überschüssigem Zimaldehyd und anschließender säulenchromatographischer Reinigung erhält man die Ruthenium- $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -Thiozimaldehyd-Komplexe **29** - **34** als violette bzw. blaue Kristallpulver in sehr guten Ausbeuten (Abbildung 71).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Ausbeute
<b>29</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	78%
<b>30</b>	H	H	H	86%
<b>31</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	69%
<b>32</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	64%
<b>33</b>	H	H	Cl	64%
<b>34</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	78%

Abbildung 71: Darstellung der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -Thiozimaldehyd-Komplexe **29 - 34**

Da es nicht gelang, mit Hexafluorophosphat als Gegenion, für Diffraktormetermessungen geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden neben dem Hexafluorophosphat auch weitere nichtkoordinierende Anionen eingesetzt (Abbildung 72).

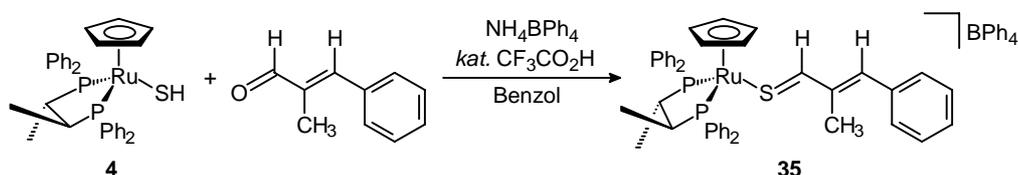


Abbildung 72: Darstellung CpRu $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ (SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]BPh<sub>4</sub> (**35**)

Charakteristisch für die Verbindungen **29** – **35** sind die Signale der Vinylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Das Proton am  $\alpha$ -Kohlenstoff ist bei **30** – **33** durch eine *trans*-Kopplung mit dem zweiten Vinylproton sowie durch Kopplung mit dem Proton der Thioaldehyd-Funktion zu einem dd-Signal aufgespalten. Die Protonen der Thioaldehydfunktion erscheinen als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von ca. 11 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 8.45-9.50 ppm. Bei den Komplexen **29** und **35** liegt das Protonensignal der Thioaldehydfunktion aufgrund des fehlenden Protons am  $\alpha$ -Kohlenstoff hingegen als Singulett vor. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale der  $(S,S)$ -Chiraphos-Komplexe erscheinen aufgrund der benachbarten Stereozentren als AB-Systeme mit einer Kopplungskonstanten von ca. 37 Hz. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegen die Signale der SCH-Gruppen im typischen Bereich von 205 – 217 ppm mit einer <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub>-Kopplung von ca. 7 Hz. Die Signale der SCCH-Kohlenstoffatome finden sich bei ca. 130 ppm, können aber aufgrund der Signale der aromatischen

Kohlenstoffatome, die sich ebenfalls in diesem Bereich befinden, nicht exakt angegeben werden. Die Tabellen 11 und 12 fassen die spektroskopischen Daten von **27** und **28** zusammen.

Tabelle 11: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **29** bis **35**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)				
Komplex	SCH	ArCH	SCHCH	Cp
<b>29</b>	9.13, s	6.71, s	---	4.81, s
<b>30</b>	9.11, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5$ Hz	6.97, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz	6.60, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5$ Hz	4.82, s
<b>31</b>	8.45, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.9$ Hz	6.42, d, $^3J_{\text{H-H}} = 14.7$ Hz	6.89, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 14.7$ Hz	4.67, s
<b>32</b>	9.07, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$ Hz	7.05, d, $^3J_{\text{H-H}} = 14.2$ Hz	6.52, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 13.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz	5.01, s
<b>33</b>	9.10, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5$ Hz	6.97, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz	6.50, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.1$ Hz	4.84, s
<b>34</b>	9.04, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz	6.93, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.1$ Hz	6.59, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz	4.77, s
<b>35</b>	9.50, s	6.71, s	---	5.08, s

Tabelle 12: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **29** bis **35**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)	
Komplex	
<b>29</b>	85.30, 77.22 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 37$ Hz)
<b>30</b>	84.91, 77.51 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 37$ Hz)
<b>31</b>	85.65, 75.17 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 36$ Hz)
<b>32</b>	84.87, 78.75 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 37$ Hz)
<b>33</b>	84.95, 77.94 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 37$ Hz)
<b>34</b>	85.30, 77.02 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 38$ Hz)
<b>35</b>	85.36, 77.52 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 37$ Hz)

#### 4.2.2 Darstellung eines Ruthenium-(dppe)-*o*-NO<sub>2</sub>-Thiozimtaldehyd-Komplexes

Die Darstellung des achiralen Komplexes [CpRu(dppe)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> (**36**) erfolgt ebenfalls auf die in Kapitel 4.2.1 beschriebene Weise. Der noch nicht literaturbekannte violette Thiozimtaldehyd-Komplex **36** wird in Ausbeuten von 60 % erhalten (Abbildung 73).

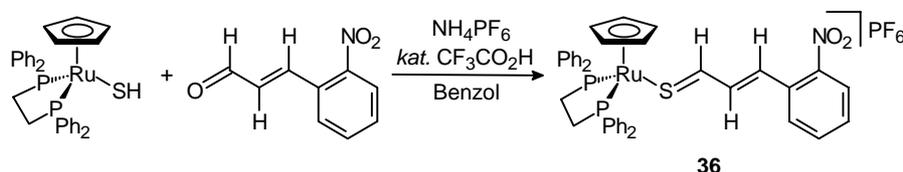
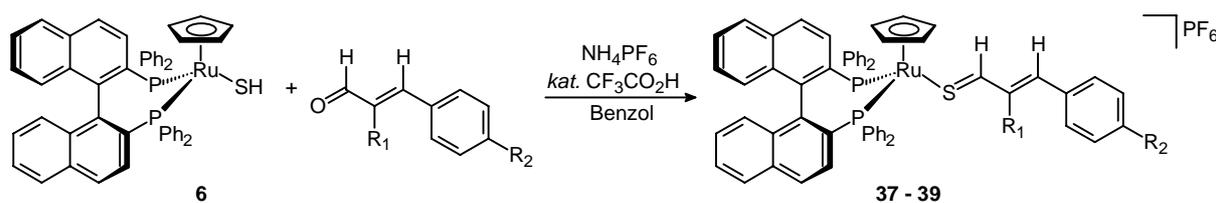


Abbildung 73: Darstellung von [CpRu(dppe)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> (**36**)

#### 4.2.3 Darstellung der Ruthenium-{(S)-Binap}-Thiozimtaldehyd-Komplexe

In Analogie zur Darstellung der (*S,S*)-Chiraphos-Thiozimtaldehyd-Komplexe **29** – **35** sollte es möglich sein, über eine Kondensationsreaktion die Ruthenium-{(*S*)-Binap}-Thiozimtaldehyd-Komplexe **37** – **39** zu erhalten (Abbildung 74). Die asymmetrische Induktion des Chelat-Liganden, hervorgerufen durch dessen axiale Chiralität, sollte es ermöglichen, asymmetrische [4+2]-Cycloadditionen am Thiozimtaldehyd-Liganden mit hohen Diastereoselektivitäten durchzuführen.

Analog zu den bisher beschriebenen Thiozimtaldehyd-Komplexen **29** – **35** erhält man durch Umsetzung der freien Zimtaldehyde mit dem Hydrogensulfid-Komplex **6** die violetten bzw. blauen (*S*)-Binap-Thiozimtaldehyd-Komplexe **37** – **39** in guten Ausbeuten.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>37</b>	CH <sub>3</sub>	H	82%
<b>38</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	88%
<b>39</b>	H	OCH <sub>3</sub>	93%

Abbildung 74: Darstellung der Ruthenium-{(S)-Binap}-Thiozimtaldehyd-Komplexe **37** – **39**

Vergleicht man die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der (*S*)-Binap-Thiozimtaldehyd-Komplexe **37** – **39** mit denen der (*S,S*)-Chiraphos-Thiozimtaldehyd-Komplexe **29** – **35**, so fällt die beachtliche

Hochfeldverschiebung der SCH-Gruppe und der beiden vinylischen Protonen besonders auf. Die einzelnen Signale der verschiedenen Protonen liegen um bis zu 2 ppm zu höherem Feld als die der entsprechenden (*S,S*)-Chiraphos-Komplexe. Auch bei diesen Verbindungen spalten die Phosphorspektren aufgrund des chiralen (*S*)-Binap-Liganden in AB-Systeme auf.

Tabelle 13: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **37** bis **39**

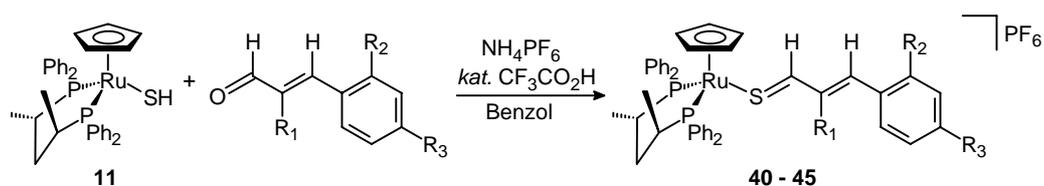
$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)				
Komplex	SCH	SCHCH	Cp	ArCH
<b>37</b>	6.82, s	---	4.70, s	4.41, s
<b>38</b>	8.53, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.8$ Hz	6.81, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.1$ Hz	4.58, s	4.13, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$ Hz
<b>39</b>	6.41, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$ Hz	6.73, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$ Hz	4.66, s	4.31, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$ Hz

Tabelle 14: Charakteristische  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der Verbindungen **37** bis **39**

$^{31}\text{P-NMR } \delta$ (ppm)	
Komplex	
<b>37</b>	54.29, 46.30 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 45$ Hz)
<b>38</b>	54.41, 46.69 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 47$ Hz)
<b>39</b>	54.43, 46.46 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 45$ Hz)

#### 4.2.4 Darstellung der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-BDPP}\}$ -Thiozimtaldehyd-Komplexe

Die Synthese der chiralen Ruthenium- $\{(S,S)\text{-BDPP}\}$ -Thiozimtaldehyd-Komplexe **40** – **45** erfolgt ausgehend vom Hydrogensulfid-Komplex  $\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}\text{SH}$  (**11**). Die Umsetzung erfolgt nach Abbildung 75 unter Verwendung der jeweiligen freien Zimtaldehyde. Die violetten bzw. blauen Verbindungen **40** – **45** kann man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Ausbeuten von 72 bis 95 % erhalten.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Ausbeute
<b>40</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72%
<b>41</b>	H	H	H	84%
<b>42</b>	H	H	Cl	79%
<b>43</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	95%
<b>44</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	72%
<b>45</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	90%

Abbildung 75: Darstellung der Ruthenium-*-(S)*-BDPP}-Thiozimaldehyd-Komplexe **40** – **45**

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **40** – **45** sind in Tabelle 15 und 16 zusammengefasst. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ist aufgrund der benachbarten Stereozentren jeweils ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von ca. 48 Hz zu erkennen. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **40** – **44** erscheint das Thioaldehydproton im Bereich von 9 bis 10 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von ca. 11 Hz bzw. als Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von ca. 11 bzw. ca. 2 Hz. Bei dem Komplex **45** liegt das Protonensignal der Thioaldehydfunktion aufgrund des fehlenden Protons am α-Kohlenstoff hingegen als Singulett vor. Die beiden vinylichen Protonensignale der jeweiligen Verbindungen sind ebenfalls gut detektierbar.

Tabelle 15: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **40** bis **45**

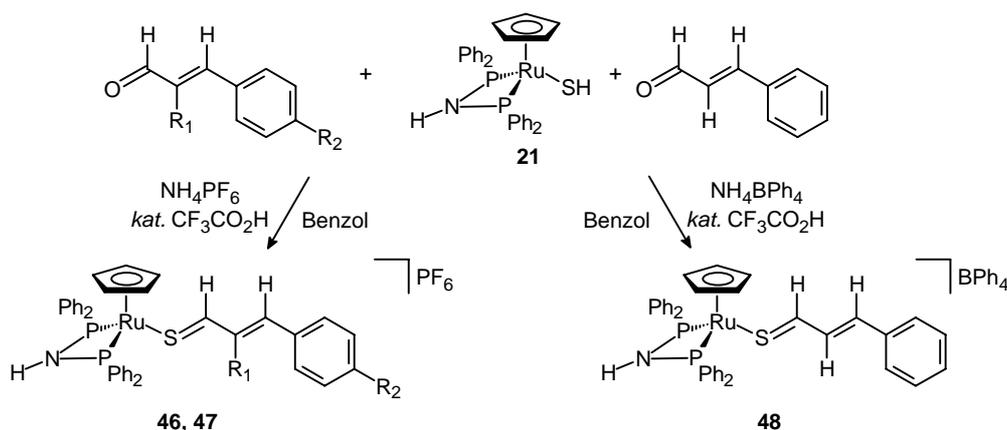
$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)				
Komplex	SCH	SCHCH	ArCH	Cp
<b>40</b>	8.90, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$ Hz	7.31, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz	6.89, d, $^3J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz	4.73, s
<b>41</b>	9.61, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz	7.70, m	7.14, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz	4.82, s
<b>42</b>	9.68, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz	7.44, m	7.14, m	4.86, s
<b>43</b>	9.92, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz	7.55, m	7.44, m	4.91, s
<b>44</b>	9.40, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.6$ Hz	7.49, m	7.05, m	4.81, s
<b>45</b>	9.76, s	---	7.02, s	4.84, s

Tabelle 16: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **40** bis **45**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)	
Komplex	
<b>40</b>	54.66, 43.48 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 49$ Hz)
<b>41</b>	54.13, 43.54 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 48$ Hz)
<b>42</b>	54.03, 43.51 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 47$ Hz)
<b>43</b>	54.02, 43.43 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 47$ Hz)
<b>44</b>	54.29, 43.64 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 47$ Hz)
<b>45</b>	53.95, 43.70 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 48$ Hz)

## 4.2.5 Darstellung der Ruthenium-(dppa)-Thiozimtaldehyd-Komplexe

Da die Synthese von Trifluormethansulfonsäure-substituiertem Ruthenium-dppa-Hydrogensulfid nicht gelang, wird der unsubstituierte dppa-Komplex **21** zur Darstellung von dppa-Thiozimtaldehyd-Komplexen eingesetzt. Die Reaktion von **21** mit verschiedenen Zimtaldehyd-Derivaten führt zu den erwarteten Thiozimtaldehyd-Komplexen **46** – **48** in sehr guten Ausbeuten (Abbildung 76). Im Gegensatz zur Umsetzung der (*S,S*)-Chiraphos-, (*S,S*)-BDPP- oder (*S*)-Binap-Hydrogensulfid-Komplexen gelingt die Umsetzung von **21** mit *para*-Dimethylaminozimtaldehyd aber nicht. Es ist zwar nach Zugabe des Zimtaldehydes zur Reaktionslösung die typische intensive Blaufärbung zu beobachten, man erhält aber nach der Aufarbeitung nur ein nicht identifizierbares braunes Zersetzungsprodukt. Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen, wie Einsatz der äquimolaren Menge an Trifluoressigsäure oder Umsetzung mit Ammoniumtetrphenylborat statt mit Ammoniumhexafluorophosphat, kann der erwartete Ruthenium-(dppa)-*para*-Dimethylaminothiozimtaldehyd-Komplex nicht dargestellt werden.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>46</b>	CH <sub>3</sub>	H	77%
<b>47</b>	H	OCH <sub>3</sub>	83%
<b>48</b>	H	H	85%

Abbildung 76: Darstellung der Ruthenium-(dppa)-Thiozimtaldehyd-Komplexe **46** – **48**

Die Verbindungen **46** – **48** besitzen eine äußerst intensive violette bzw. rotbraune Farbe und zeichnen sich durch eine enorme Stabilität aus; auch an Luft sind sie einige Wochen haltbar. Charakteristisch sind die Signale der Vinylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Bei **46** ist das Proton der Thioaldehydfunktion und das benzyliche Proton als Singulett-Signal zu erkennen. Bei **47** und **48** erscheint das Proton am α-Kohlenstoff durch eine *trans*-Kopplung mit dem

zweiten Vinylproton sowie durch Kopplung mit dem Proton der Thioaldehydfunktion als dd-Signal, mit den typischen Kopplungskonstanten von 12 und 15 Hz. Die Intensität des Protons der NH-Gruppe ist im Vergleich zum Cp-Signal zu gering. Die Resonanz des NH-Protons bei **46** und **48** wird durch Kopplung mit den P-Atomen als Triplett beobachtet. Bei **47** ist dieses Signal aber nur als verbreitertes Singulett zu erkennen. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen erscheint das Phosphor-Signal als Singulett.

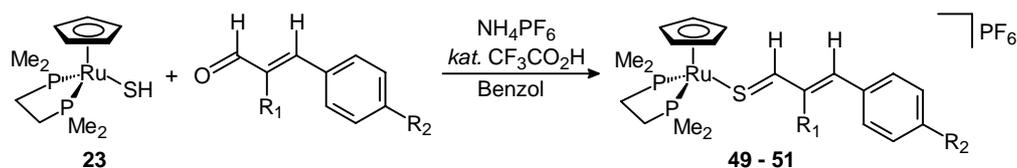
Tabelle 17: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **46** bis **48**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)					
Komplex	SCH	NH	SCHCH	ArCH	Cp
<b>46</b>	8.40, s	6.88, t, $^2J_{\text{H-P}} = 5.9$ Hz	---	5.79, s	4.95, s
<b>47</b>	8.39, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz	6.83, bs	6.61, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 14.8$ Hz	5.96, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz	4.95, s
<b>48</b>	8.14, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz	6.37, t, $^2J_{\text{H-P}} = 6.6$ Hz	6.70, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.1$ Hz	5.92, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.4$ Hz	4.87, s

#### 4.2.6 Darstellung der Ruthenium-(dmpe)-Thiozimtaldehyd-Komplexe

Bei der Umsetzung des elektronenreichen, sehr luftempfindlichen Ruthenium-dmpe-Hydrosulfid-Komplexes **23** mit unterschiedlichen Zimtaldehyd-Derivaten entstehen die erwarteten dmpe-Thiozimtaldehyd-Komplexe **49** – **51** in mäßigen Ausbeuten zwischen 60 und 70% (Abbildung 77). Die Farben der ebenfalls sehr luftempfindlichen Verbindungen sind ähnlich wie die der analogen (*S,S*)-Chiraphos-Komplexe **29**, **31** und **34**. Eine Erhöhung der Ausbeute kann auch durch Veränderung der Reaktionsbedingungen, wie Einsatz der äquimolaren Menge an Trifluoressigsäure oder Wechsel des Anions von Hexafluorophosphat zu Tetraphenylborat nicht erreicht werden.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>49</b>	H	OCH <sub>3</sub>	58%
<b>50</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70%
<b>51</b>	CH <sub>3</sub>	H	61%

Abbildung 77: Darstellung der Ruthenium-(dmpe)-Thiozimaldehyd-Komplexe **49** – **51**

Aufgrund der chemischen Äquivalenz der beiden Phosphorkerne erscheint das Phosphorsignal der dmpe-Thiozimaldehyd-Komplexe bei ca. 54 ppm als Singulett. Die Protonensignale der Thioaldehydgruppen befinden sich bei ca. 10.50 ppm und sind somit im Vergleich zu analogen Phenyl-substituierten Phosphan-Komplexen um ca. 2 ppm tieffeldverschoben. Das Proton am  $\alpha$ -Kohlenstoff erscheint jeweils als ein dd-Signal mit den typischen Kopplungskonstanten von 12 und 15 Hz. Die Ethylenbrücke der Chelatphospane sind nur als Multiplettsignal zu erkennen. Die Methylgruppen der Phosphanliganden sind aufgrund der Kopplung mit den benachbarten Phosphorkernen zu Dublettsignalen aufgespalten.

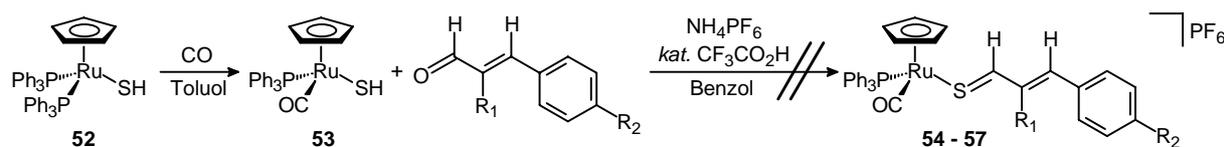
Tabelle 18: Charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen **49** bis **51**

<sup>1</sup> H-NMR $\delta$ (ppm)				
Komplex	SCH	ArCH	SCHCH	Cp
<b>49</b>	10.49, d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 10.8 Hz	7.56, d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 10.1 Hz	7.16, dd, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 11.3 Hz, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 14.8 Hz	4.97, s
<b>50</b>	10.31, d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 11.5 Hz	7.34, d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 14.8 Hz	7.20, dd, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 11.8 Hz, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 15.0 Hz	4.89, s
<b>51</b>	10.58, s	7.35, s	---	4.97, s

#### 4.2.7 Versuch der Darstellung der Ru(PPh<sub>3</sub>)(CO)-Thiozimtaldehyd-Komplexe

Als Edukt für die Synthese der Ruthenium-(PPh<sub>3</sub>)(CO)-Thiozimtaldehyd-Komplexe ist der literaturbekannte Komplex CpRu(PPh<sub>3</sub>)(CO)SH (**53**)<sup>[122]</sup> eingesetzt worden. Dieser wird aus dem Komplex CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH (**52**) durch mehrstündiges Rühren unter Kohlenmonoxid-Druck gewonnen<sup>[122]</sup>. Die Carbonylierung gelingt nur beim Hydrogensulfid-Komplex **52**; hingegen liegt das Gleichgewicht bei der Carbonylierung des Chloro-Komplexes **1** fast vollständig auf der linken Seite<sup>[122]</sup>.

Wurde zu dem Komplex **53** ein freies Zimtaldehyd und eine katalytische Menge an Trifluoressigsäure gegeben, so war ein spontaner Farbwechsel nach blau (*p*-Dimethylaminozimtaldehyd), violett (*p*-Methoxyzimtaldehyd, *p*-Chlorozimtaldehyd) oder rotbraun (*trans*- $\alpha$ -Methylzimtaldehyd) zu beobachten. Aufgrund des Auftretens der für die Thiozimtaldehyd-Komplexe spezifischen Farben konnte davon ausgegangen werden, dass die Ruthenium-(PPh<sub>3</sub>)(CO)-Thiozimtaldehyd-Komplexe **54** - **57** zu Beginn der Umsetzung entstehen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung waren spektroskopisch aber nur noch Zersetzungsprodukte detektierbar (Abbildung 78). Wurde die Reaktionsmischung nicht säulenchromatographischer aufgearbeitet, sondern nur mit Diethylether und Pentan gewaschen, konnte spektroskopisch ebenfalls kein definierbares Produkt isoliert werden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum war nur noch das Septett des PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Liganden erkennbar. Daher musste davon ausgegangen werden, dass im Verlauf der Reaktion der PPh<sub>3</sub>-Ligand abgespalten wurde.

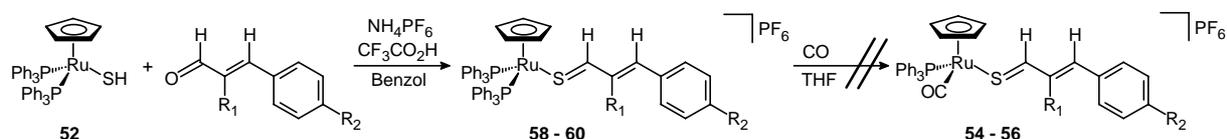


Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>54</b>	H	Cl
<b>55</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>56</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>57</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Abbildung 78: Versuch der Darstellung der Ruthenium-(PPh<sub>3</sub>)(CO)-Thiozimtaldehyd-Komplexe **54** – **57**

Wurden die Bis(triphenylphosphan)-Thiozimtaldehyd-Komplexe **58** – **60** mit Kohlenmonoxid über mehrere Stunden versetzt, so war ebenfalls keine Bildung der Carbonyl-

Thiozimtaldehyd-Komplexe **54** – **56** zu beobachten. Es war nur nicht umgesetztes Edukt detektierbar. Wurde bei dieser Reaktion der CO-Druck bzw. die Temperatur auf ca. 60 °C erhöht, konnte ferner keine Bildung der Komplexe **54** – **56** festgestellt werden.



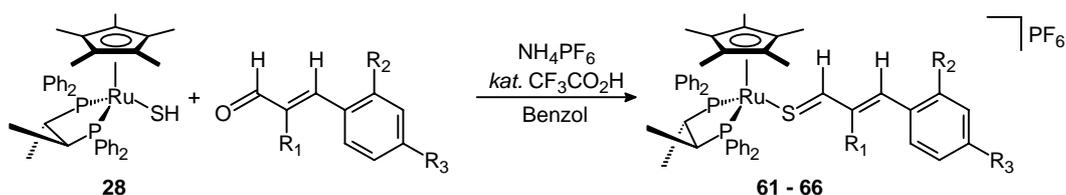
Komplex	Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>58</b>	<b>54</b>	H	Cl
<b>59</b>	<b>55</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>60</b>	<b>56</b>	CH <sub>3</sub>	H

Abbildung 79: Versuch der Darstellung der Ruthenium-(PPh<sub>3</sub>)(CO)-Thiozimtaldehyd-Komplexe **54** – **56**

Die Triphenylphosphanliganden der Bis(triphenylphosphan)-Thiozimtaldehyd-Komplexe **58** – **60** zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum jeweils ein Singulett-Signal bei ca. 40 ppm. Die Thioaldehydprotonen-Signale dieser Verbindungen sind als Dubletts bei ca. 11 ppm extrem tieffeldverschoben und mit einer Kopplungskonstanten von 11 Hz erkennbar. Die Aufspaltung der Vinylprotonen ist wegen der Lage im aromatischen Bereich der Phenylgruppen des Phosphanliganden nicht genau feststellbar. Insgesamt sind die Vinylprotonen aber im Vergleich zu Chelatphosphan-Komplexen um ca. 2 ppm tieffeldverschoben.

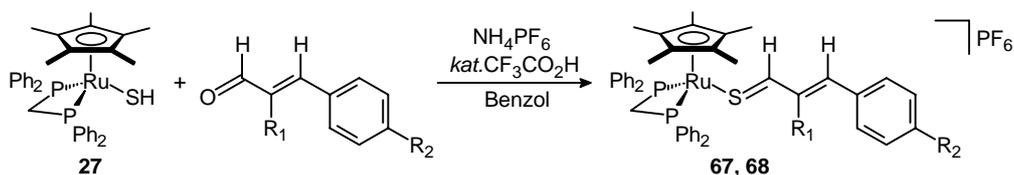
#### 4.2.8 Darstellung der Cp<sup>\*</sup>Ru(dppm)- und Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}-Thiozimtaldehyd-Komplexe

Die Darstellung der Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}- und Cp<sup>\*</sup>Ru(dppm)-Thiozimtaldehyd-Komplexe **61** – **68** erfolgt auf die gleiche Weise wie die der entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexe **29** – **34** (Abbildung 80, 81). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung liegen die Ausbeuten der Cp<sup>\*</sup>-Komplexe zwischen 65 und 90%. Die Cp<sup>\*</sup>-Komplexe **61** – **68** stellen tiefviolette bzw. dunkelblaue luftstabile Kristallpulver dar, die in polaren Lösungsmitteln gut löslich sind.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Ausbeute
<b>61</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	80%
<b>62</b>	H	H	H	74%
<b>63</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	75%
<b>64</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	76%
<b>65</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	91%
<b>66</b>	H	H	Cl	89%

Abbildung 80: Darstellung der Cp<sup>\*</sup>-Ruthenium-((S,S)-Chiraphos)-Thiozimaldehyd-Komplexe **61 - 66**



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>67</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	61%
<b>68</b>	CH <sub>3</sub>	H	68%

Abbildung 81: Darstellung der Cp<sup>\*</sup>-Ruthenium-(dppm)-Thiozimaldehyd-Komplexe **67 - 68**

In Tabelle 19 sind die charakteristischen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **61** – **68** angegeben. Die aufgeführten Werte liegen in den erwarteten Bereichen. Die Signale der Cp<sup>\*</sup>-Protonen erscheinen in einem sehr engen Verschiebungsbereich bei ca. 1.4 ppm. Die Aufspaltung des Cp<sup>\*</sup>-Signals bei Verbindung **68** wird von einer <sup>4</sup>J<sub>H-P</sub>-Kopplung bewirkt. Die Signale der Thioaldehydprotonen sind bei den Cp<sup>\*</sup>-Komplexen um ca. 0.5 ppm hochfeldverschoben. Die chemische Verschiebung und die Aufspaltung der übrigen Vinylprotonen ist ähnlich denen der Cp-Komplexe **29** – **34**. Die chiralen Komplexe **61** – **66** weisen jeweils J<sub>P-P</sub>-Kopplungen auf und erscheinen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum deshalb als AB-Systeme.

Tabelle 19: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **61** bis **68**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)				
Komplex	SCH	ArCH	SCHCH	Cp*
<b>61</b>	8.70, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$ Hz	7.12, d, $^3J_{\text{H-H}} = 14.7$ Hz	6.54, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz	1.49, s
<b>62</b>	8.59, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.9$ Hz	7.03, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.5$ Hz	6.43, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.5$ Hz	1.42, s
<b>63</b>	8.57, s	6.67, s	---	1.41, s
<b>64</b>	8.43, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.7$ Hz	7.00, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$ Hz	6.36, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$ Hz	1.43, s
<b>65</b>	8.22, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.3$ Hz	7.29, d, $^3J_{\text{H-H}} = 14.7$ Hz	6.60, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz	1.39, s
<b>66</b>	8.59, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz	7.04, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz	6.34, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz	1.42, s
<b>67</b>	8.15, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz	6.20, d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz	6.52, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz	1.58, s
<b>68</b>	8.33, s	6.12, s	---	1.59, vt, $^4J_{\text{H-P}} = 2.0$ Hz

### 4.3 Diels-Alder-Reaktionen der Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe

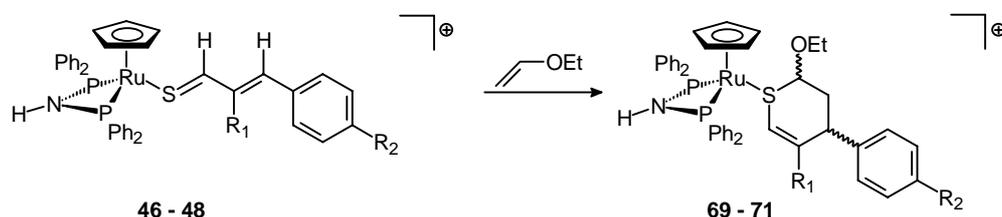
Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt, ist es möglich, unterschiedliche Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe mit Dienophilen zu den entsprechenden cyclischen Thioether-Komplexen umzusetzen. Die in Kapitel 4.2 vorgestellten dppa-, dppe- und dmpe-Thiozimtaldehyd-Komplexe sollten als Heterodiene analoge Reaktionen eingehen können.

Weiterhin sollte erkundet werden, ob entsprechende chirale Komplexe diastereoselektive Cycloadditionen eingehen. Als Edukte sollen hierbei die in Kapitel 4.2 beschriebenen enantiomerenreinen chiralen Thiozimtaldehyd-Komplexe dienen.

### 4.3.1 Umsetzungen mit Ethylvinylether

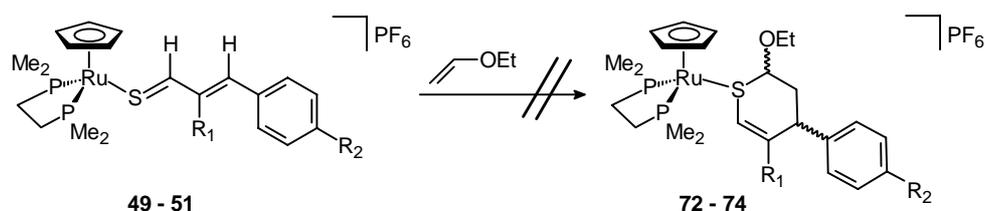
#### 4.3.1.1 Cycloadditionsreaktionen achiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe

Um ein exaktes Bild der Reaktivität der in Kapitel 4.2 dargestellten achiralen Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe **46** – **51** in HDA-Reaktionen zu erhalten, werden Reaktionen mit elektronenreichen Dienophilen untersucht. Ethylvinylether als elektronenreiches, sterisch anspruchsloses Olefin mit terminaler Doppelbindung wird hierzu eingesetzt. Bei der Umsetzung der dppa-Komplexe **46** – **48** sind nach 6 Tagen Reaktionszeit die ursprünglich violetten bzw. dunkelroten Lösungen braun gefärbt und man erhält nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die Thiopyran-Komplexe **69** - **71** als Gemische zweier Diastereomere (Abbildung 82). Die dmpe-substituierten Thiozimaldehyd-Komplexe **49** - **51** ergeben hingegen keine definierten Produkte (Abbildung 83). Spektroskopisch sind neben nicht umgesetztem Edukt nur Zersetzungsprodukte zu erkennen. Auch die Variation des Lösungsmittels oder eine Erhöhung der Vinyletherkonzentration führt zu keinem positiven Ergebnis.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute	d.r.
<b>69</b>	CH <sub>3</sub>	H	96%	0.66 : 0.34
<b>70</b>	H	OCH <sub>3</sub>	83%	0.72 : 0.28
<b>71</b>	H	H	78%	0.71 : 0.29

Abbildung 82: Darstellung der dppa-Thiopyran-Komplexe **69** – **71**



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>49</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>50</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>51</b>	CH <sub>3</sub>	H

Abbildung 83: Versuch der Umsetzung der dmpa-Thiozimaldehyde-Komplexe **49** – **51** mit Vinylether

Bei spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **69** – **71** sind im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum für die Phosphorkerne des dppa-Liganden je zwei AB-Systeme zu erkennen, deren chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten im Bereich von Thioether-Komplexen des gleichen Metallfragmentes liegen<sup>[77, 110, 140]</sup>. Im Gegensatz zu den analogen dppm- und dppe-Komplexen erhält man nicht vier verschiedene Produkte<sup>[110]</sup>, sondern es sind nur zwei unterschiedliche Diastereomere zu erkennen. Bei den dppm- oder dppe-Vertretern dieser Thioether-Komplexe beträgt der Anteil des Hauptproduktes am Produktgemisch über 80%; bei den dppa-Komplexen **69** – **71** liegt hingegen der Hauptproduktanteil nur zwischen 65 und 70%. Deshalb kann auch die Struktur des Nebenproduktes spektroskopisch ermittelt werden. Die Klärung der Konstitution der dppa-Komplexe **69** – **71** sowie die Zuordnung der Protonensignale der Haupt- und Nebenprodukte erfolgt durch Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR- und HH-COSY-Spektren der Verbindung **69**.

Bei diesen HDA-Reaktionen können sich prinzipiell zwei Regioisomere bilden (Abbildung 84). Von jedem Regioisomer können zwei Diastereomere erhalten werden, je nachdem, ob der *exo*- oder der *endo*-Übergangszustand durchlaufen wird, wie am Beispiel des Regioisomers **A** in Abbildung 85 gezeigt wird. Da jedes Diastereomer in Form zweier unterschiedlicher Konformere vorliegen kann (Abbildung 86), kann man bei der in Abbildung 82 angegebenen Reaktion prinzipiell 8 spektroskopisch unterscheidbare Spezies erhalten.

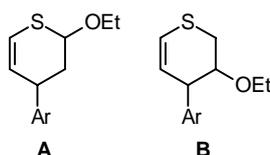


Abbildung 84: Mögliche Regioisomere der HDA-Reaktion mit Vinylether

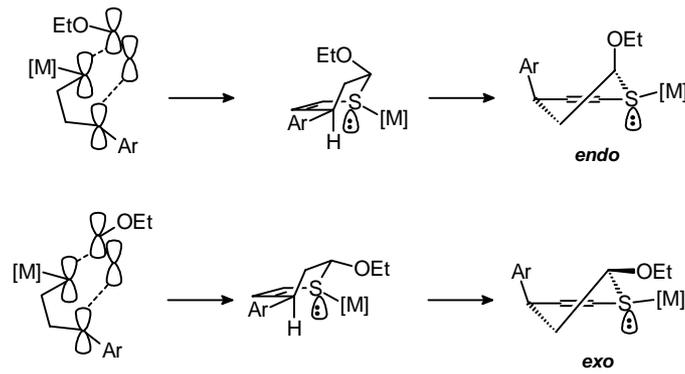
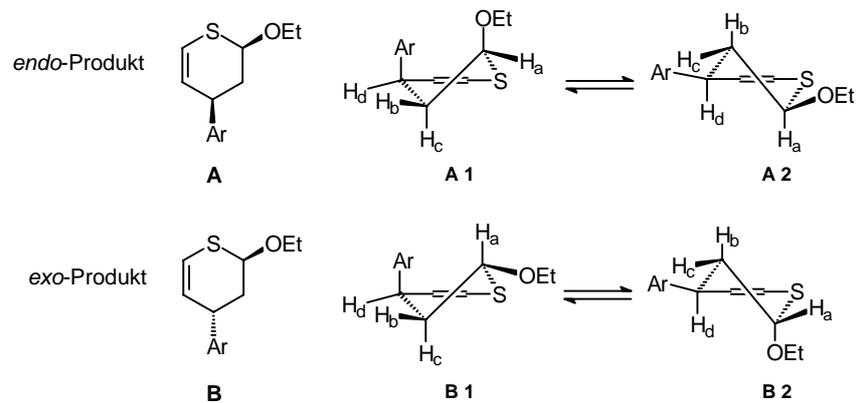
Abbildung 85: Mögliche Diastereomere nach dem *exo*- oder *endo*-Angriff

Abbildung 86: Unterschiedlichen Konformere der Thioether-Liganden

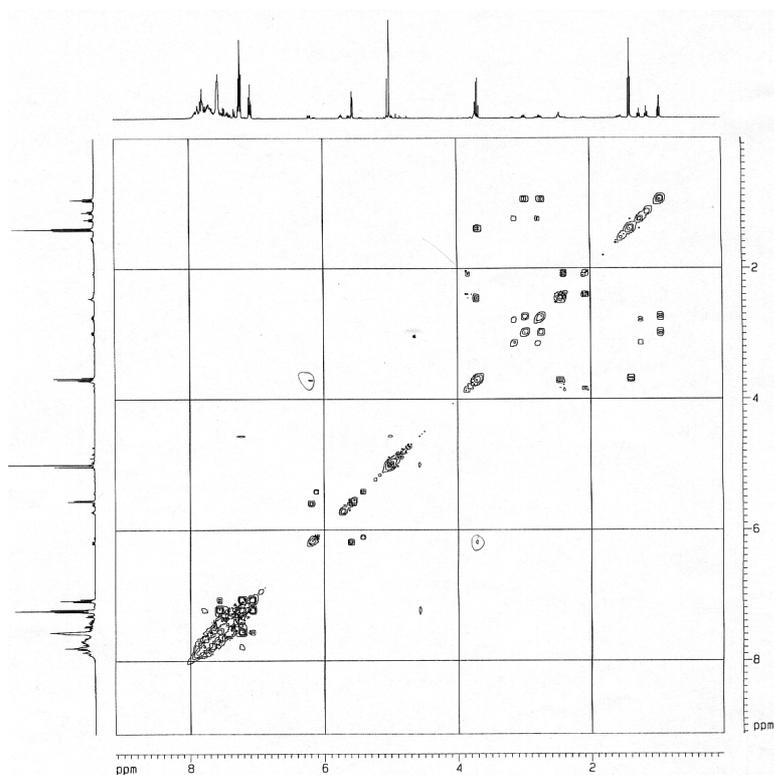


Abbildung 87: HH-COSY-Spektrum des Komplexes 71

Die Klärung der Regiochemie sowie die Zuordnung der Protonensignale erfolgt mit Hilfe der HH-COSY-Spektren. Anhand dieser HH-COSY-Spektren kann die Struktur **B** in Abbildung 84 ausgeschlossen werden. Auch die mit der FMO-Theorie berechneten Energien der Cycloadditionen von Thiabutadienen mit Dienophilen deuten auf das Entstehen des Regioisomers **A** hin<sup>[28, 94]</sup>. Daher sind nur noch die vier unterschiedlichen Konformere in Abbildung 86 möglich. Das Proton H<sub>a</sub> des Hauptisomers von **69** ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als dd-Signal bei 3.08 ppm zu erkennen. Es koppelt mit den beiden benachbarten Methylenprotonen H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub>. Die Kopplungskonstanten betragen 5.3 und 4.4 Hz. Somit kann eine antiperiplanare Anordnung der vicinalen Protonen im beobachteten Isomer ausgeschlossen werden, da einem Torsionswinkel von ca. 180 ° eine Kopplungskonstante von ca. 10 bis 15 Hz entsprechen müsste<sup>[92, 114b, 114c, 141]</sup>. Daraus kann man folgern, dass die Ethergruppe die axiale Position besetzt. Bei Betrachtung der Konformere beider Diastereomere in Abbildung 86 wird ersichtlich, dass nur Konformer **A 1** des *endo*-Produkts und Konformer **B 2** des *exo*-Produkts diese Bedingung erfüllt. Das Proton H<sub>d</sub> besetzt im Hauptprodukt ebenfalls die äquatoriale Position, da die Kopplungskonstanten mit der Methyleninheit 3.3 bzw. 3.8 Hz betragen<sup>[92, 114b, 114c, 141]</sup>. Daher ist das *endo*-Produkt das Hauptprodukt und hat die Struktur **A 1**. Die beiden Protonen der OCH<sub>2</sub>-Gruppen der Ethoxyfunktion sind diastereotop und unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung um 0.27 ppm. Die geminale Kopplungskonstante ist mit 8.8 Hz für eine <sup>2</sup>J-Kopplung auffällig gering. Durch die benachbarte Methylgruppe erfolgt eine weitere Aufspaltung, somit sind zwei dq-Signalsätze bei 2.47 und 2.74 ppm zu beobachten. Die beiden diastereotopen Protonen H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub> können aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Verschiebung nicht unterschieden werden. Die axiale Stellung beider Substituenten am Ring ist eigentlich unerwartet, sie wird offenbar von dem sterisch sehr anspruchsvollen Metall-Komplex erzwungen.

Das zu ca. 30% entstehende Nebenisomer hat nach Auswertung der HH-COSY-Spektren auch die in Abbildung 84 gezeigte Struktur **A**. Das Proton H<sub>a</sub> ist als dd-Signal mit Kopplungskonstanten von 5.1 und 12.5 Hz im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen. Aufgrund dieser großen Kopplung zu einem benachbarten Proton der Methylengruppe ist von einer antiperiplanaren Anordnung von H<sub>a</sub> zu H<sub>b</sub> oder H<sub>c</sub> auszugehen<sup>[92, 114b, 114c, 141]</sup>. Das Signal von H<sub>d</sub> des Nebenisomers tritt als Multiplettsignal im Bereich von 3.47 bis 3.49 ppm auf. Würde H<sub>d</sub> die axiale Position einnehmen, so wäre das Signal deutlich breiter und wohl wegen der dann großen Kopplung zu einem Proton der Methylengruppe aufgespalten. Dies deutet auf die Struktur **B 1** des *exo*-Produkts hin. Die diastereotopen Methylenprotonen fallen nicht, wie

beim Hauptisomer **A 1**, als Multiplettsignal zusammen, sondern sie haben im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine unterschiedliche chemische Verschiebung. Das Signal von  $\text{H}_c$  hat eine geminale Kopplung von 14 Hz, eine Kopplung von 12.0 Hz zu  $\text{H}_a$  und eine Kopplung von 1.8 Hz zu  $\text{H}_d$ . Daraus folgt, dass  $\text{H}_c$  die axiale Position in **B 1** in Abbildung 86 einnimmt. Das Proton  $\text{H}_b$  weist zwei mittelgroße Kopplungen zu  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_d$  auf und hat eine große geminale Kopplung von 14 Hz zu  $\text{H}_c$ . Folglich besetzt  $\text{H}_b$  die äquatoriale Position in **B 1** in Abbildung 86. In Abbildung 87 wird das HH-COSY-Spektrum der Verbindung **71** gezeigt. In den Tabellen 20 – 23 werden die charakteristischen NMR-Daten der Verbindungen **69** – **71** zusammengefasst.

Tabelle 20: Charakteristische  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der Verbindungen **69** - **71**

$^{31}\text{P-NMR } \delta$ (ppm)		
Komplex	Anteil	
<b>69</b>	66%	67.72, 66.12 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 104$ Hz)
	34%	67.27, 65.56 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 106$ Hz)
<b>70</b>	72%	67.15, 66.24 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 90$ Hz)
	28%	66.86, 64.44 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 89$ Hz)
<b>71</b>	71%	69.26, 67.57 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 90$ Hz)
	29%	69.70, 67.04 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 90$ Hz)

Tabelle 21: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **69**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0.69, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz	0.89, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz
$\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$	1.42, s	1.35, s
$\text{ArCHCHH}$	2.17, m	1.91, dt, $^3J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 14.1$ Hz
$\text{ArCHCHH}$	2.17, m	2.10, dt, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 14.2$ Hz
$\text{OCHH}$	2.47, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz	2.47, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz
$\text{OCHH}$	2.74, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz,	2.87, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz,

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

	$^2J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$	$^2J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$
<b>SCHO</b>	3.08, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H-H}} = 5.3 \text{ Hz}$	3.35, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.1 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H-H}} = 12.5 \text{ Hz}$
<b>ArCH</b>	3.56, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H-H}} = 3.3 \text{ Hz}$	3.48, m
<b>Cp</b>	4.75, s	4.75, s
<b>SCH=C(CH<sub>3</sub>)</b>	4.95, bs	4.83, bs
<b>NH</b>	6.24, t, $^2J_{\text{H-P}} = 6.6 \text{ Hz}$	6.24, t, $^2J_{\text{H-P}} = 6.6 \text{ Hz}$

Tabelle 22: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **70**

$^1\text{H-NMR } \delta \text{ (ppm)}$		
	<b>Hauptprodukt</b>	<b>Nebenprodukt</b>
<b>ArCHCHH</b>	2.08, m	1.79, m
<b>ArCHCHH</b>	2.21, m	2.07, m
<b>SCHO</b>	3.28, m	3.49, m
<b>ArCH</b>	3.66, m	3.66, m
<b>Cp</b>	4.69, s	4.71, s

Tabelle 23: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **71**

$^1\text{H-NMR } \delta \text{ (ppm)}$		
	<b>Hauptprodukt</b>	<b>Nebenprodukt</b>
<b>PhCHCHH</b>	2.24, m	1.85, ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 1.3 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H-H}} = 12.7 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{H-H}} = 14.0 \text{ Hz}$
<b>PhCHCHH</b>	2.24, m	2.18, ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.1 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H-H}} = 5.1 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{H-H}} = 14.5 \text{ Hz}$
<b>SCHO</b>	3.49, m	3.49, m
<b>PhCH</b>	3.63, ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.4 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{H-H}} = 4.2 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$	3.55, m
<b>Cp</b>	4.77, s	4.80, s

Neben den dppa-Thiozimaldehyd-Komplexen **69** – **71** wurde auch der neu synthetisierte dppe-*o*-NO<sub>2</sub>-Thiozimaldehyd-Komplex **36** mit Ethylvinylether zur Reaktion gebracht. Bei der nach 5 Tagen beendeten Reaktion erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung einen braunen mikrokristallinen Feststoff, der als der Thioether-Komplex **72** identifiziert werden kann (Abbildung 88).

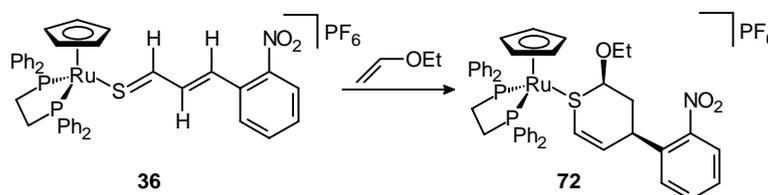
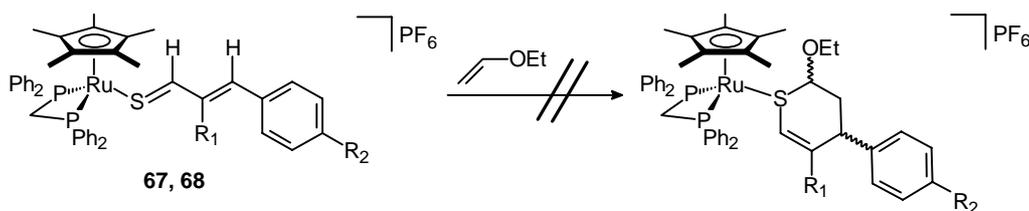


Abbildung 88: Darstellung des dppe-Thiopyran-Komplexes **72**

Nach der säulenchromatographischen Reinigung traten noch drei verschiedene Cp-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf, obwohl im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur ein AB-System zu erkennen war. Offenbar enthielt **72** zwei nicht abtrennbare Verunreinigungen. Da sich die Verbindung **72** innerhalb von 24 Stunden in diversen Lösungsmitteln zersetzt, kann ebenfalls keine <sup>13</sup>C-NMR-Messung durchgeführt werden. Die Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR- und HH-COSY-Spektren zeigt, dass **A 1** in Abbildung 86 die Struktur des entstandenen Hauptproduktes angibt, da die Kopplungskonstanten bei H<sup>1</sup> und H<sup>4</sup> kleiner als 6 Hz sind und somit eine antiperiplanare Anordnung dieser Protonen ausgeschlossen werden kann.

Die Cp<sup>\*</sup>-Ruthenium-(dppm)-Thiozimaldehyd-Komplexe **67** – **68** reagieren nicht mit Ethylvinylether (Abbildung 89). Die Komplexe **67** – **68** können nach 20 Tagen unzersetzt zurückgewonnen werden. Weder durch Erhöhung der Vinylether-Konzentration noch durch Verwendung anderer Lösungsmittel (THF, Dichlormethan, Acetonitril) noch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C konnten **67** und **68** zur Reaktion gebracht werden. Als Ursache können sowohl sterische als auch elektronische Gründe in Frage kommen, da die Komplexe **67** und **68** durch den Cp<sup>\*</sup>-Liganden sowohl sterisch abgeschirmt werden als auch die Elektronendichte am Zentralmetall erhöht wird<sup>[135, 138]</sup>.

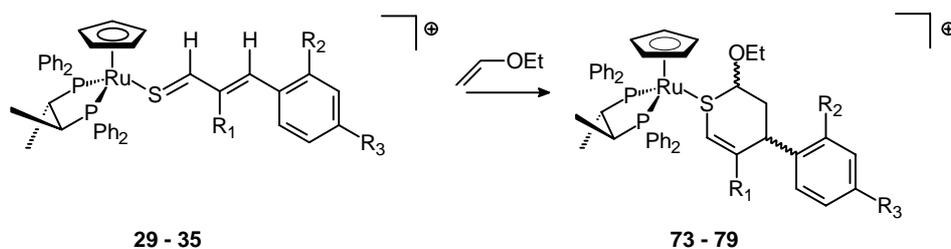


Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>67</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>68</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Abbildung 89: Versuch der Umsetzung der Cp\* -Komplexe **67** und **68** mit Ethylvinylether

#### 4.3.1.2 Cycloadditionsreaktionen chiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe

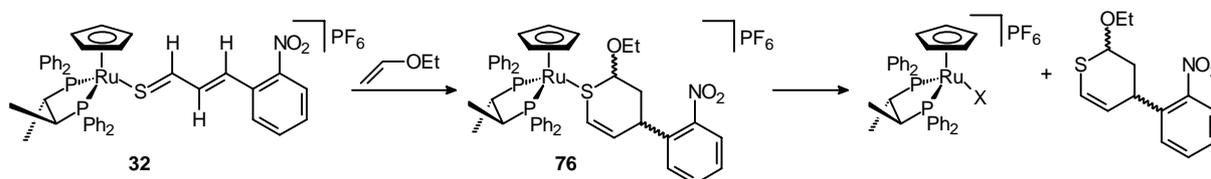
Bei Einsatz der chiralen Komplexe **29** – **35** könnte durch die asymmetrische Induktion des chiralen Phosphan-Liganden eine *re/si*-Seitendifferenzierung der Thiozimaldehyd-Liganden bei HDA-Reaktionen unter bevorzugter Bildung eines Enantiomers erreicht werden. Um Untersuchungen zu stereoselektiven HDA-Reaktionen an Thiozimaldehyd-Komplexen durchzuführen, werden zunächst die {*S,S*}-Chiraphos-Komplexe **29** – **35** als Ausgangsverbindungen eingesetzt. In Anlehnung an die bereits bekannte Synthesvorschrift<sup>[110]</sup> kann man ausgehend von diesen Komplexen und dem elektronenreichen sterisch anspruchslosen Ethylvinylether die gewünschten Ruthenium-Thiopyran-Komplexe **73** – **79** als Gemische mehrerer Diastereomere synthetisieren (Abbildung 90). Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit von HDA-Reaktionen setzt man den Ethylvinylether in großem Überschuss zu, während die Zugabe von Aceton nur dem Lösen des Edukts dient und somit gering gehalten werden kann. Nach 4 Tagen ist die bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktion beendet, was sich optisch durch Änderung der Farbe der Reaktionslösung von violett bzw. blau nach braun äußert. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung werden die Komplexe **73** – **79** in Ausbeuten zwischen 53 und 75% erhalten.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Ausbeute	d.r.
<b>73</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	70%	0.55 : 0.45
<b>74</b>	H	H	H	66%	0.58 : 0.38 : 0.04
<b>75</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	69%	0.57 : 0.43
<b>76</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	63%	0.53 : 0.35 : 0.12
<b>77</b>	H	H	Cl	53%	0.52 : 0.42 : 0.06
<b>78</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	63%	0.53 : 0.37 : 0.10
<b>79(BPh<sub>4</sub>)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	75%	0.44 : 0.33 : 0.23

Abbildung 90: Darstellung der (*S,S*)-Chiraphos-Thiopyran-Komplexe **73 – 79**

Der aus dem *o*-NO<sub>2</sub>-Thiozimtaldehyd-Komplex **32** entstandene Thiopyran-Komplex **76** zersetzt sich in Lösung langsam in das freie Thiopyran und einen Cp-Ruthenium-*{S,S}*-Chiraphos-Komplex, dessen genaue Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

Abbildung 91: Spontane Abspaltung des freien Thiopyrans vom Komplex **76**

Von den vier möglichen Diastereomeren sind in den <sup>1</sup>H-NMR- und den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zwei oder drei zu erkennen. Deren Mengenverhältnis kann durch Integration der Resonanzen des Cyclopentadienyl-Liganden bestimmt werden (Abbildung 90). Durch den chiralen Phosphan-Liganden kann man prinzipiell die vier möglichen entstandenen Isomere jeweils zwei zueinander diastereomeren *endo*-Isomeren und *exo*-Isomeren zuordnen. Die Hauptprodukte besitzen die in Abbildung 86 gezeigte *endo*-Struktur **A 1**. Welches Enantiomer bezüglich des Thioether-Liganden vorliegt, kann nicht entschieden werden. Die Struktur **A 1**, bei der die Protonen H<sub>a</sub> und H<sub>d</sub> äquatoriale Positionen einnehmen, wird durch die kleinen Kopplungskonstanten zu den benachbarten Protonen H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub> bestätigt. Bei den ersten Nebenisomeren (Isomere mit dem zweitgrößten Anteil) kann man aufgrund der

spektroskopischen Daten annehmen, dass es sich um die Diastereomere mit dem zum Hauptprodukt enantiomeren Thioether-Liganden handelt, da auch hier die Kopplungskonstanten der Protonen  $H_a$  und  $H_d$  deutlich unter 10 Hz liegen. Das bei den Komplexen **74**, **76**, **77** und **79** entstehende dritte Diastereomer besitzt vermutlich die *exo*-Struktur **B 1**. Da der Anteil dieses dritten Diastereomers aber nur zwischen 4 und 23% liegt und die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale jeweils von den beiden anderen Diastereomeren überdeckt werden, ist eine exakte Zuordnung der Stereochemie dieser Verbindungen nicht möglich. In Tabelle 24 werden die Enantiomerenüberschüsse bezüglich der beiden *endo*-Produkte und die Diastereomerenüberschüsse zwischen *endo*- und *exo*-Thioether-Liganden bei den Komplexen **73** – **79** nochmals zusammengefasst.

Tabelle 24: Diastereomeren- und Enantiomerenüberschüsse bei den Komplexen **73** – **79**

	Anteil Diastereomer 1	Anteil Diastereomer 2	Anteil Diastereomer 3	Enantiomeren- überschuss	Diastereomeren- überschuss
<b>73</b>	55%	45%	---	10	>95
<b>74</b>	58%	38%	4%	21	92
<b>75</b>	57%	43%	---	14	>95
<b>76</b>	53%	35%	12%	20	88
<b>77</b>	52%	42%	6%	11	94
<b>78</b>	53%	37%	10%	18	90
<b>79</b>	44%	33%	23%	14	77

Aus Abbildung 90 und Tabelle 24 wird ersichtlich, dass Diastereomeren-Verhältnisse kaum vom Substituentenmuster der Thiozimaldehyd-Liganden abhängen. Die Tabellen 25 - 32 fassen die charakteristischen spektroskopischen Daten der Verbindungen **73** – **79** zusammen.

Tabelle 25: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **73** – **79**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
Komplex	Anteil	
<b>73</b>	55%	82.17 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz), 65.21 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz)
	45%	81.12 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz), 64.09 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz)
<b>74</b>	58%	81.47 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 40$ Hz), 67.00 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 40$ Hz)
	38%	80.43 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz), 65.97 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz)
<b>75</b>	57%	81.85 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz), 65.64 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz)
	43%	80.88 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 39$ Hz), 64.37 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 39$ Hz)
<b>76</b>	53%	81.20, 66.84 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 40$ Hz)
	35%	80.20, 66.62 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 40$ Hz)
<b>77</b>	52%	81.73 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz), 65.34 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz)
	42%	80.34 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz), 66.52 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz)
<b>78</b>	59%	81.81 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 40$ Hz), 65.56 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 40$ Hz)
	41%	80.90 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz), 64.37 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz)
<b>79</b>	44%	81.96 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz), 64.91 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz)
	33%	80.93 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 41$ Hz), 63.67 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 42$ Hz)

Tabelle 26: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **73**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0.57, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz	0.49, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
$\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$	1.45, s	1.45, s
$\text{PhCHCH}_2$	2.27, m	2.27, m
$\text{OCHH}$	2.40, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz	2.56, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz
$\text{OCHH}$	2.63, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz	2.56, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz
$\text{SCHO}$	2.76, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz	2.76, m
$\text{PhCH}$	3.27, bd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz	3.40, m
$\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$	4.00, bs	4.37, bs
$\text{Cp}$	4.64, s	4.53, s

Tabelle 27: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **74**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
$\text{ArCHCH}_2$	2.27, m	2.34, m
$\text{SCHO}$	2.96, m	2.96, m
$\text{ArCH}$	3.57, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz	3.69, dd, $^4J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
$\text{Cp}$	4.80, s	4.71, s

Tabelle 28: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **75**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
ArCHCH <sub>2</sub>	2.18, m	2.22, m
SCHO	3.08, m	3.08, m
ArCH	3.36, m	3.47, m
Cp	4.61, s	4.52, s

Tabelle 29: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **76**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
ArCHCH <sub>2</sub>	2.21, m	2.21, m
SCHO	3.07, m	3.10, m
ArCH	4.12, m	3.90, m
Cp	4.84, s	4.72, s

Tabelle 30: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **77**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
ArCHCH <sub>2</sub>	2.24, m	2.22, m
SCHO	2.88, m	2.88, m
ArCH	3.45, m	3.57, m
Cp	4.61, s	4.53, s

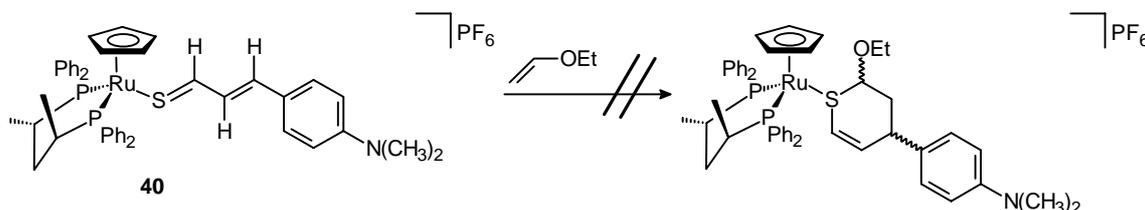
Tabelle 31: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **78**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
ArCHCH <sub>2</sub>	2.21, m	2.22, m
SCHO	2.88, m	2.88, m
ArCH	3.42, m	3.52, m
Cp	4.61, s	4.52, s

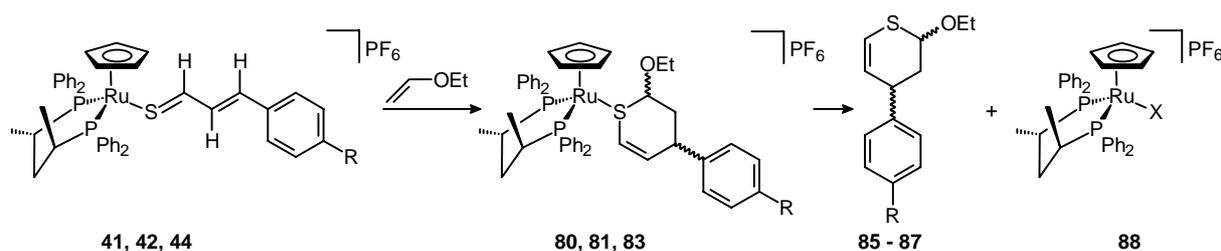
Tabelle 32: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **79**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
ArCHCH <sub>2</sub>	2.21, m	2.27, m
SCHO	2.76, m	2.80, m
PhCH	3.30, bd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.7 \text{ Hz}$	3.41, m
Cp	4.69, s	4.57, s

Da die chiralen (*S,S*)-Chiraphos-Thiozimaldehyd-Komplexe nur eine geringe asymmetrische Induktion lieferten, wurden auch die Ruthenium- $\{(S,S)\text{-BDPP}\}$ -Thiozimaldehyd-Komplexe **40** – **45** mit Ethylvinylether umgesetzt. Der im Vergleich zum (*S,S*)-Chiraphos-Liganden um eine CH<sub>2</sub>-Einheit verlängerte (*S,S*)-BDPP-Ligand sollte aufgrund seines gesteigerten sterischen Anspruchs die Diastereoselektivität der HDA-Reaktion verbessern. Nach 10 bis 12 Tagen Reaktionszeit sind die ursprünglich violetten Reaktionslösungen der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-BDPP}\}$ -Thiozimaldehyd-Komplexe **41** – **45** braun gefärbt und man kann spektroskopisch keine Edukte mehr feststellen. Bei der Reaktion des *para*-Dimethylamino-substituierten Thiozimaldehyd-Komplexes **40** mit Ethylvinylether erhält man hingegen auch nach 30 Tagen keinen Thioether-Komplex, sondern man detektiert neben nicht umgesetztem Edukt nur ein nicht identifizierbares Zersetzungsprodukt (Abbildung 92).

Abbildung 92: Versuch der Umsetzung von Komplex **40** mit Ethylvinylether

Bei der Umsetzung der (*S,S*)-BDPP-Thiozimaldehyd-Komplexe **41**, **42** und **44** mit Ethylvinylether erhält man neben den erwarteten Thioether-Komplexen **80**, **81** und **83**, die als Gemische dreier Diastereomere anfallen, noch bis zu 35% der jeweiligen freien Thiopyrane **85** – **87** als Abspaltungsprodukte (Abbildung 93). **80**, **81** und **83** spalten sich in verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, THF) spontan in die freien Thiopyrane und in ein Ruthenium-{(*S,S*)-BDPP}-Fragment **88**, dessen exakte Zusammensetzung nicht genau ermittelt werden konnte.



Komplex	Cycloaddukt	R	Ausbeute	d.r.
<b>80</b>	<b>85</b>	H	46%	0.62 : 0.26 : 0.12
<b>81</b>	<b>86</b>	Cl	38%	0.44 : 0.30 : 0.26
<b>83</b>	<b>87</b>	OCH <sub>3</sub>	59%	0.66 : 0.18 : 0.16

Abbildung 93: Darstellung der Thioether-Komplexe **80**, **81** und **83** und deren spontane Spaltung zu den freien Thiopyranen **85** - **87**

Im Gegensatz dazu ergibt die Reaktion des Komplexes **43** mit Vinylether nur das freie Thiopyran **89** und das (*S,S*)-BDPP-Fragment **88**. Abbildung 94 zeigt, dass bei dieser Reaktion der Ruthenium-Thiopyran-Komplex **82** weder isoliert noch spektroskopisch detektiert werden kann. **82** tritt hier nur als Intermediat auf.

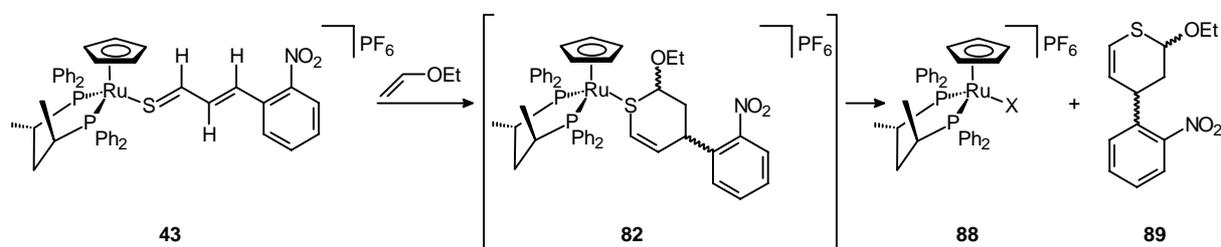


Abbildung 94: Darstellung des freien Thiopyrans **89**

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzung des (*S,S*)-BDPP-Thiozimaldehyd-Komplexes **45** mit Vinylether ergibt hingegen überhaupt kein freies Thiopyran als Abspaltungsprodukt. Statt dessen wird nur der Thioether-Komplex **84** als Gemisch zweier Diastereomere erhalten (Abbildung 95).

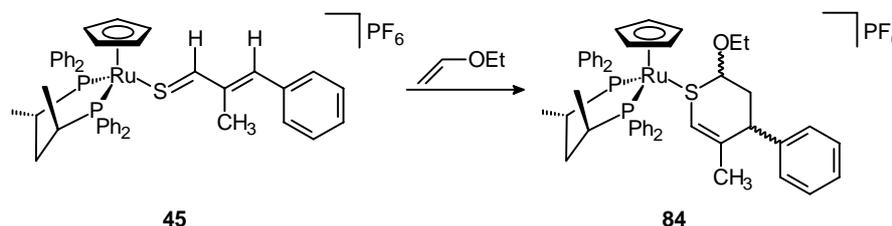


Abbildung 95: Darstellung des (*S,S*)-BDPP-Thioether-Komplexes **84**

Die exakte Charakterisierung der Komplexe **80**, **81**, **83** und **84** ist nicht möglich, da sich die Signale der drei verschiedenen Diastereomere gegenseitig überlagern. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind pro Verbindung drei AB-Systeme zu erkennen. Auch im  $^1\text{H}$ -NMR weisen drei Signale für die Cyclopentadienyl-Liganden auf die Entstehung von drei unterschiedlichen Diastereomeren hin. Deren Verhältnis kann durch Integration relativ gut bestimmt werden (Tabelle 33).

Tabelle 33: Diastereomerenverhältnisse der Komplexe **80**, **81**, **83** und **84**

	Anteil Diastereomer 1	Anteil Diastereomer 2	Anteil Diastereomer 3	Enantiomeren- überschuss	Diastereomeren- überschuss
<b>80</b>	62%	26%	12%	41	88
<b>81</b>	44%	30%	26%	19	74
<b>83</b>	66%	18%	16%	57	84
<b>84</b>	57%	43%	---	14	>95

Das Kopplungsmuster der für die Ermittlung der Struktur wichtigen Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_d$  in Abbildung 86 kann wegen der Überlagerung der Signale nicht aufgelöst werden. Da aber die Konfiguration der als Abspaltungsprodukte entstehenden freien Thiopyrane **85** – **87** und **89** gelöst werden kann, sind Rückschlüsse auf die Struktur der Ruthenium-Thioether-Komplexe **80** – **85** möglich. Bei der Spaltung der Komplexe **80** – **84** wird nur eine diastereomere Form des freien Thiopyrans erhalten. Daraus folgt, dass die beiden diastereomeren Komplexe mit dem größten Anteil am Produktgemisch bezüglich ihrer Thiopyran-Liganden zueinander enantiomer sind. Die Klärung der Konfiguration der Thiopyrane erfolgt am Beispiel der

Verbindung **86**. Prinzipiell sind zwei unterschiedliche Diastereomere möglich, die jeweils als unterschiedliche Konformere vorliegen können (Abbildung 86).

Das Proton  $H_a$  der Verbindung **86** koppelt mit den benachbarten Methylenprotonen  $H_b$  und  $H_c$ . Die Kopplungen dieses dd-Signals betragen 2.7 Hz und 9.0 Hz. Somit kann von einer antiperiplanaren Anordnung zwischen  $H_a$  und einem der beiden Methylenprotonen ausgegangen werden<sup>[92, 114b, 114c, 141]</sup>. Daraus folgt, dass die Ethoxygruppe die äquatoriale Position besetzt. Dies trifft nur auf die Strukturen **A 2** und **B 1** zu. Für das Proton  $H_d$  wird ein dddd-System mit einer vicinalen Kopplungskonstante von 8.9 Hz gefunden. Dies deutet ebenfalls auf eine antiperiplanare Stellung von  $H_d$  zu einem der Methylenprotonen hin. Somit muss auch  $H_d$  die axiale Position einnehmen, was auch das Auftreten einer allylischen Kopplung von 2.4 Hz sowie einer vicinalen Kopplung von 2.8 Hz mit dem vinylichen Proton erklärt. Die Tatsache, dass eine allylische Kopplung zwischen dem  $\pi$ -System der C=C-Doppelbindung und der C- $H_d$ -Bindung zu beobachten ist, deutet auf einen Winkel ungleich  $90^\circ$  hin. Das freie Thiopyran **86** liegt also als *endo*-Produkt in der Konformation **A 2** vor (Abbildung 86). Da die bisher bekannten achiralen und chiralen Thioether-Komplexe mit Vinylether alle die Struktur **A 1** besaßen, ist davon auszugehen, dass es bei der Abspaltung des Thiopyrans zu einer Umwandlung der Halbsessel-Konformation **A 1** in die energetisch stabilere Halbsessel-Konformation **A 2** kam. Es ist nämlich energetisch wesentlich günstiger, wenn die beiden sperrigen Substituenten die äquatoriale Position einnehmen und nicht, wie bei den Ruthenium-Thiopyran-Komplexen wegen der äquatorialen Position des Metallfragmentes in der axialen Position bleiben. Abbildung 96 veranschaulicht nochmals das Kopplungsmuster der freien Thiopyrane anhand des Beispiels **85**. Die Tabellen 34 – 36 fassen die wichtigsten spektroskopischen Daten der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-BDPP}\}$ -Thiopyran-Komplexe **80**, **81**, **83** und **84** zusammen. In den Tabellen 37 – 38 werden die spektroskopischen Daten der freien Thiopyrane **85** – **87** und **89** zusammengefasst.

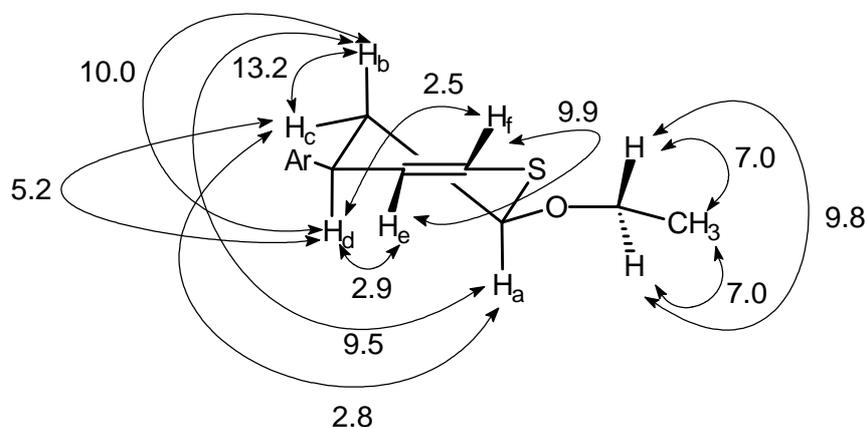


Abbildung 96: Kopplungsmuster des freien Thiopyrans **85** [Angaben in Hz]

Tabelle 34: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **80**, **81**, **83** und **84**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
Komplex	Anteil	
<b>80</b>	62%	46.35, 43.04 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 51$ Hz)
	26%	45.92, 43.84 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 52$ Hz)
<b>81</b>	44%	46.29, 43.14 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 51$ Hz)
	30%	45.78, 43.86 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 39$ Hz)
<b>83</b>	66%	46.50, 43.29 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 51$ Hz)
	18%	46.17, 44.07 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 51$ Hz)
<b>84</b>	57%	47.89, 43.14 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 50$ Hz)
	43%	46.67, 41.51 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 50$ Hz)

Tabelle 35: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindung **80**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0.50, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz	0.89, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
$\text{PhCHCH}_2$	2.27, m	2.27, m
$\text{OCHH}$	2.71, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz	2.71, dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz
$\text{OCHH}$	2.88, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz	2.88, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
$\text{SCHO}$	3.50, m	3.50, m
$\text{PhCH}$	3.90, d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz	3.90, d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz
$\text{SCH}=\text{CH}$	4.44, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz	4.44, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz
Cp	4.57, s	4.57, s
$\text{SCH}=\text{CH}$	5.91, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz	5.84, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz

Tabelle 36: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **81**, **83**, **84**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)			
	<b>81</b>	<b>83</b>	<b>84</b>
ArCH	3.78, m	3.84, m	3.51, m
SCH=CH	4.00, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz	5.80, m	---
SCHO	4.27, m	4.45, d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz	2.79, m
Cp	4.57, s	4.56, s	4.56, s
SCH=CH	5.98, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz	5.89, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz	---

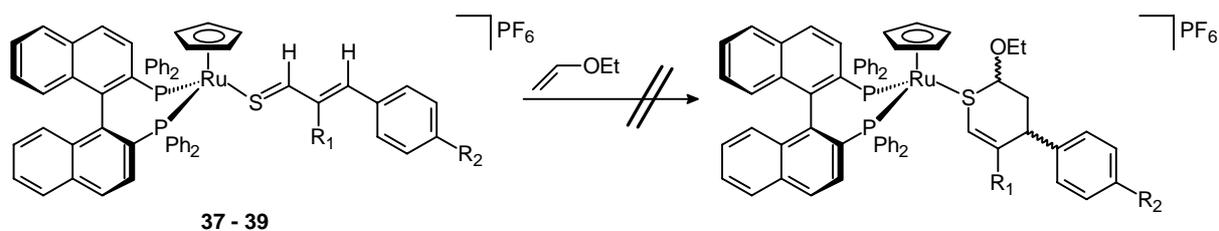
Tabelle 37: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **85** und **86**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	<b>85</b>	<b>86</b>
OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.15, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz	1.13, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
CHH	2.22, d(vt), $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.5$ Hz	2.22, d(vt), $^2J_{\text{H-H}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$ Hz
CHH	2.45, ddd, $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz	2.34, ddd, $^2J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz
OCHHCH <sub>3</sub>	3.48, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz	3.46, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
ArCH	3.65, dddd, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz	3.61, dddd, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz
OCHHCH <sub>3</sub>	3.76, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz	3.74, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
SCHO	5.16, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz	5.11, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.7$ Hz
SCH=CH	5.73, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz	5.70, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.1$ Hz
SCH=CH	6.16, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz	6.19, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz

Tabelle 38: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **87** und **89**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	<b>87</b>	<b>89</b>
<b>CHH</b>	2.22, d(vt), $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz	2.29, d(vt), $^2J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz
<b>CHH</b>	2.34, ddd, $^2J_{\text{H-H}} = 13.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz	2.60, ddd, $^2J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz
<b>ArCH</b>	3.56, dddd, $^3J_{\text{H-H}} = 3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz	3.23, m
<b>SCHO</b>	5.10, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz	5.07, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz
<b>SCH=CH</b>	5.65, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.7$ Hz	5.67, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz
<b>SCH=CH</b>	6.08, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz	6.28, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz

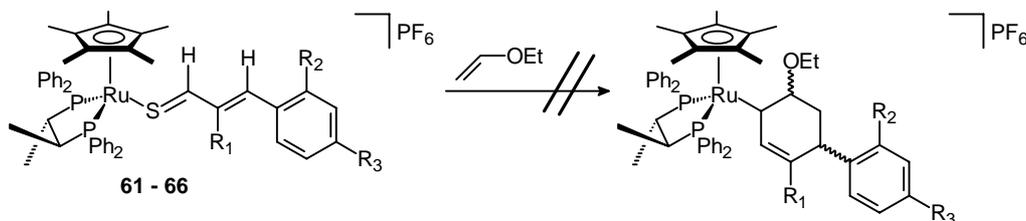
Da sowohl der (*S,S*)-BDPP-Ligand als auch der (*S,S*)-Chiraphos-Ligand nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Diastereoselektivität der HDA-Reaktion von Thiozimaldehyd-Komplexen mit Ethylvinylether führten, werden auch die (*S*)-Binap-Thiozimaldehyd-Komplexe **37** – **39**, die einen axial-chiralen Liganden tragen, mit Ethylvinylether umgesetzt. Der Mitte der 80iger Jahre synthetisierte axial-chiralen Ligand (*S*)-Binap basiert auf dem Grundgerüst von Binaphthol<sup>[142]</sup>. Er zeichnet sich durch direkte Phosphor-Aryl-Bindungen aus und bildet als Ligand 7-gliedrige Ringe. Der Binap-Ligand zeigt vor allem in Hydrierungsreaktionen sehr hohe Enantioselektivitäten. Aber im Gegensatz zu den Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexen mit "klassischen" Chelatphosphanen<sup>[77, 110]</sup> gelang es nicht **37** – **39** mit Ethylvinylether umzusetzen (Abbildung 97). Weder eine Variation vom Lösungsmittel (Aceton, THF, Dichlormethan) noch von der Temperatur (bis 60 °C) oder der Reaktionsdauer (bis 30 d) führten zu einem positiven Ergebnis.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>37</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>38</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>39</b>	H	OCH <sub>3</sub>

Abbildung 97: Versuch der Umsetzung der Komplexe **37** – **39** mit Ethylvinylether

Ohne Erfolg blieb auch die Umsetzung der Cp<sup>\*</sup>-Ruthenium-{(S,S)-Chiraphos}-Thiozimaldehyd-Komplexe **61** – **66** mit Ethylvinylether (Abbildung 98).



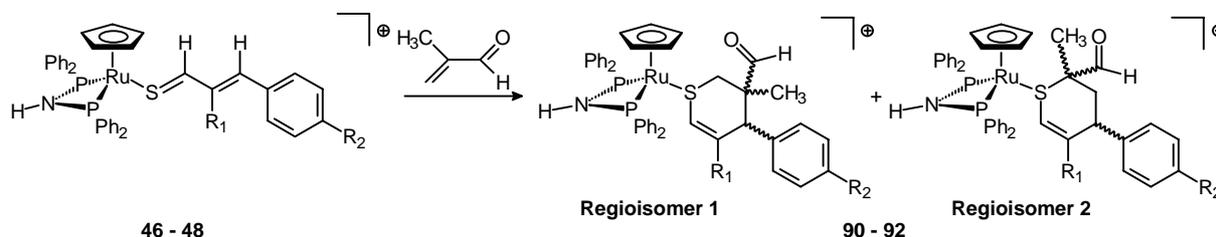
Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>61</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>
<b>62</b>	H	H	H
<b>63</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>64</b>	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>65</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>66</b>	H	H	Cl

Abbildung 98: Versuch der Umsetzung der Komplexe **61** – **66** mit Ethylvinylether

## 4.3.2 Umsetzungen mit Methacrolein

## 4.3.2.1 Cycloadditionsreaktionen achiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe

Die Umsetzung der achiralen Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe **46** – **48** mit elektronenarmen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden führt ebenso wie die Umsetzung mit den elektronenreichen Vinylethern zur Bildung von Cycloadditionsprodukten. Auch bei den Enalen zeigt es sich, dass nur solche mit terminaler C=C-Doppelbindung als Dienophile geeignet sind. Nach 5 Tagen Reaktionszeit sind die ursprünglich violetten bzw. dunkelroten Lösungen braun gefärbt und man erhält nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die Thiopyran-Komplexe **90** – **92** als Gemisch zweier Regioisomere (Abbildung 99).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute	Regioisomer 1	Regioisomer 2
<b>90</b>	CH <sub>3</sub>	H	71%	15%	85%
<b>91</b>	H	OCH <sub>3</sub>	74%	100%	0%
<b>92</b>	H	H	74%	76%	24%

Abbildung 99: Darstellung der dppa-Thiopyran-Komplexe **90** – **92**

Bei spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **90** – **92** sind im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum für die Phosphorkerne des dppa-Liganden der Verbindungen **90** und **92** je zwei AB-Systeme zu erkennen, deren chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten im Bereich von Thioether-Komplexen des gleichen Metallfragmentes liegen<sup>[77, 110, 140]</sup>. Für die Verbindung **91** findet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum hingegen nur ein Singulett-Signal. Da ein dynamisches Verhalten des Liganden ausgeschlossen werden kann, besitzen beide Phosphorkerne eine nahezu identische chemische Verschiebung, so dass die Resonanzen auf ein Signal zusammenfallen. Im Gegensatz zu den analogen dppm-Komplexen erhält man nicht zwei unterschiedliche Diastereomere<sup>[77]</sup>, sondern es sind zwei unterschiedliche Regioisomere zu erkennen. Bei der Umsetzung des *para*-Methoxy-Thiozimaldehyd-Komplexes **47** mit Methacrolein entsteht das Regioisomer, das auch bei den analogen dppm-

Komplexen entstanden ist. Die Reaktion der Komplexe **46** und **48** mit Methacrolein führt aber zur Bildung eines zweiten nicht erwarteten Regioisomers in Ausbeuten von 85% bzw. 24%. Die Klärung der Konstitution der dppa-Komplexe **90** – **92** sowie die Zuordnung der Protonensignale der Haupt- und Nebenprodukte erfolgt durch Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ - und HH-COSY-Spektren.

Von jedem Regioisomer (Abbildung 99) können zwei Diastereomere erhalten werden, je nachdem ob der *exo*- oder der *endo*-Übergangszustand durchlaufen wird, wie am Beispiel des Regioisomers **1** in Abbildung 100 gezeigt wird. Da jedes Diastereomer in Form zweier unterschiedlicher Konformere vorliegen kann (Abbildung 101), kann man bei der in Abbildung 99 angegebenen Reaktion prinzipiell acht spektroskopisch unterscheidbare Spezies erhalten.

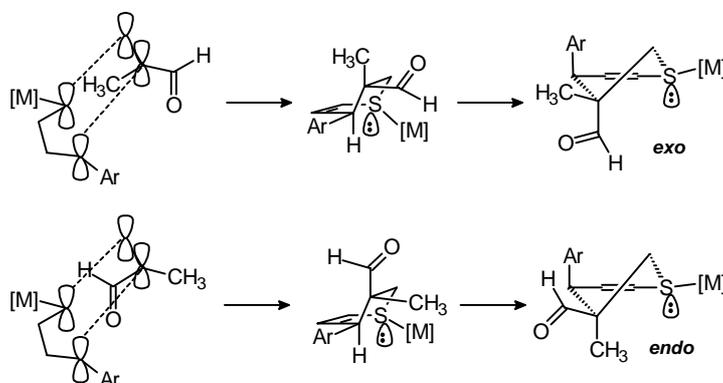


Abbildung 100: Diastereomere nach dem *exo*- oder *endo*-Angriff bei Regioisomer **1**

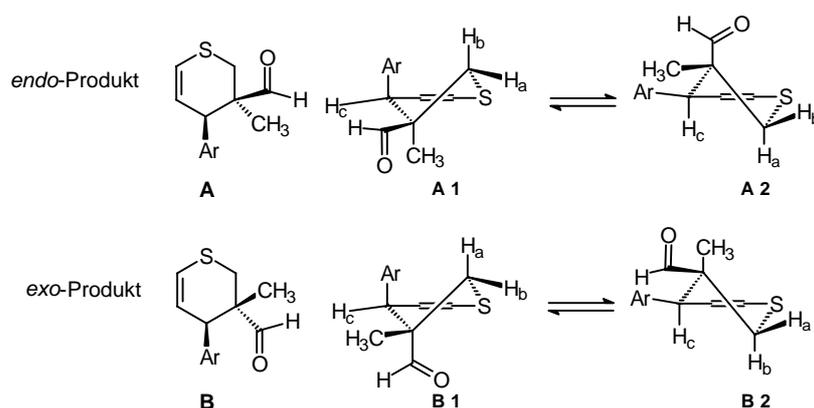


Abbildung 101: Unterschiedliche Konformere der Thioether-Liganden des Regioisomers **1**

Die Klärung der Regiochemie sowie die Zuordnung der Protonensignale erfolgt durch Auswertung der HH-COSY-Spektren. Man kann erkennen, dass bei **90** und **92** definitiv beide Regioisomere entstanden sind. Die Methylenprotonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  des Regioisomers **1** erscheinen als AB-System ohne weitere Kopplungen. Die Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$

Hz für  $H_c$  zu dem benachbarten vinylichen Proton und das Fehlen einer allylischen Kopplung sprechen für eine äquatoriale Stellung von  $H_c$ . Bei Betrachtung von Abbildung 101 kommen daher nur **A 1** des *endo*-Produktes und **B 1** des *exo*-Produktes als mögliche Konformere in Frage. Welches dieser beiden Diastereomere tatsächlich vorliegt, kann aus den gegebenen spektroskopischen Daten nicht ermittelt werden, da keine Kopplung zur  $CH_3$ - oder  $CHO$ -Gruppe beobachtbar ist.

Die Methylenprotonen des Regioisomers **2** erscheinen aufgrund der Kopplung zum benachbarten Aryl-CH-Proton  $H_c$  hingegen als Dublett von Dubletts mit einer geminalen Kopplungskonstanten von 15.0 Hz und vicinalen Kopplungen von 11.4 und 5.9 Hz. Damit ist die Konstitution dieses Regioisomers eindeutig belegt. Da die Kopplungskonstanten 11.4 und 5.9 Hz betragen, muss von einer axialen Position von  $H_c$  ausgegangen werden, da die große Konstante auf eine antiperiplanare Kopplung zwischen  $H_c$  und einem der beiden cyclischen Methylenprotonen hindeutet. Hierfür spricht auch das Auftreten einer allylischen Kopplung zum SCH-Proton sowie eine vicinale Kopplung von 1.7 Hz mit dem vinylichen Proton. Daher kann das Regioisomer **2** aus Abbildung 99 nur die Strukturen **A 2** oder **B 2** in Abbildung 103 einnehmen. Welches dieser beiden Diastereomere tatsächlich vorliegt, kann wie schon bei Regioisomer **1** aus den gegebenen spektroskopischen Daten nicht ermittelt werden, da auch hier keine Kopplung zur  $CH_3$ - oder  $CHO$ -Gruppe beobachtbar ist.

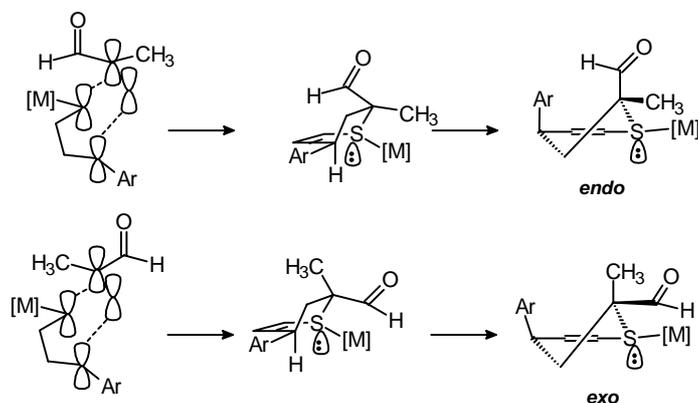
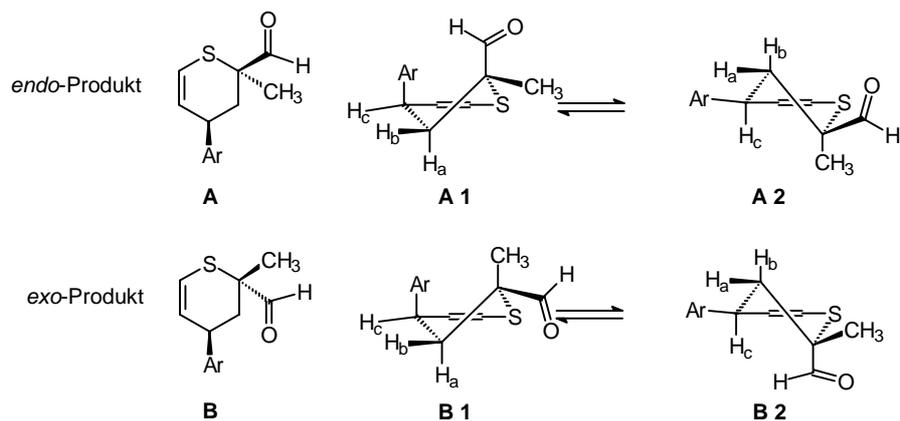


Abbildung 102: Diastereomere nach dem *exo*- oder *endo*-Angriff bei Regioisomer **2**

Abbildung 103: Unterschiedlichen Konformere der Thioether-Liganden des Regioisomers **2**

In Abbildung 104 wird das HH-COSY-Spektrum der beiden Regioisomere von Verbindung **92** gezeigt. In den Tabellen 39 – 42 sind die charakteristischen NMR-Daten der Verbindungen **90 – 92** zusammengefasst.

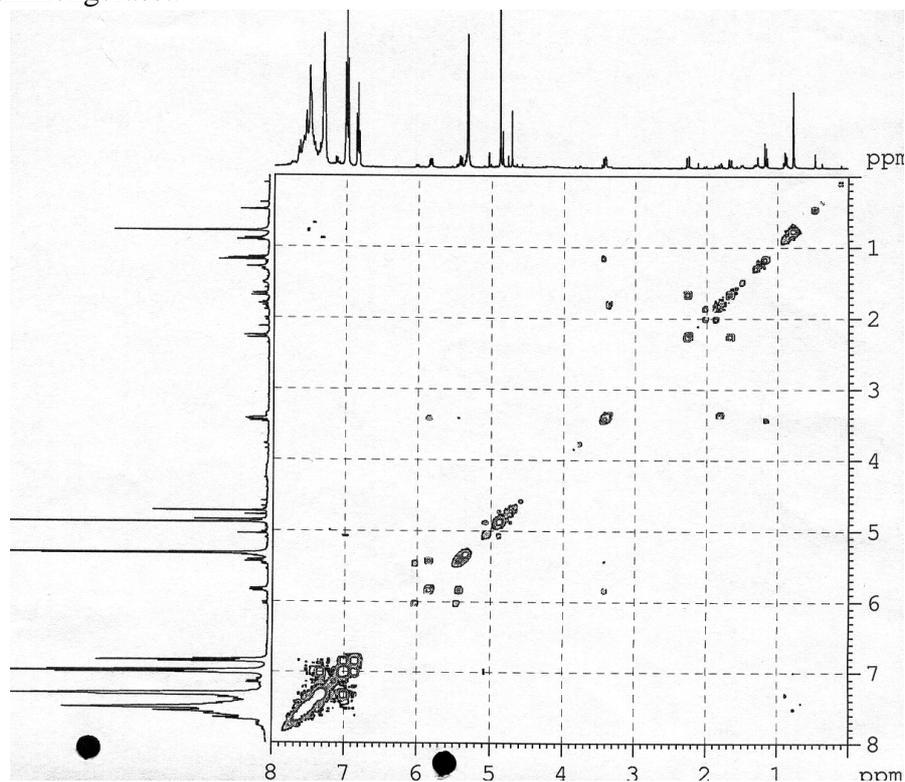
Abbildung 104: HH-COSY-Spektrum der Verbindung **92**

Tabelle 39: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **90** – **92**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)			
Komplex	Regioisomer	Anteil	
<b>90</b>	<b>1</b>	15%	66.99, 66.76 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 13$ Hz)
	<b>2</b>	85%	64.45, 61.31 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 88$ Hz)
<b>91</b>	<b>1</b>	100%	67.14, s
<b>92</b>	<b>1</b>	76%	69.20, 68.63 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 90$ Hz)
	<b>2</b>	24%	66.82, 62.39 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 89$ Hz)

Tabelle 40: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindung **90**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
	Regioisomer 1	Regioisomer 2
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$	1.02, s	1.02, s
$\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$	1.36, s	1.37, s
<b>CHH</b>	2.39, m	1.75, dd, $^2J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz
<b>CHH</b>	2.39, m	1.94, dd, $^2J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$ Hz
<b>PhCH</b>	3.46, m	3.09, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$ Hz
<b>Cp</b>	4.86, s	4.71, s
<b>SCH</b>	5.01, bs	4.96, bs
<b>NH</b>	6.22, m	6.22, t, $^2J_{\text{H-P}} = 5.9$ Hz
<b>CHO</b>	9.18, s	8.06, s

Tabelle 41: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **91**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)	
	<b>Regioisomer 1</b>
<b>CH<sub>3</sub></b>	0.68, s
<b>CHH</b>	1.80, d, $^2J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz
<b>CHH</b>	2.06, d, $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$ Hz
<b>ArCH</b>	3.29, bd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz
<b>Cp</b>	4.81, s
<b>SCH=CH</b>	5.53, bd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz
<b>SCH=CH</b>	5.78, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz
<b>NH</b>	6.15, t, $^2J_{\text{H-P}} = 6.2$ Hz
<b>CHO</b>	9.14, s

Tabelle 42: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **92**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	<b>Regioisomer 1</b>	<b>Regioisomer 2</b>
<b>CH<sub>3</sub></b>	0.78, s	0.78, s
<b>CHH</b>	1.67, d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz	1.83, m
<b>CHH</b>	2.26, d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz	1.83, m
<b>ArCH</b>	3.41, bd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz	3.36, m
<b>Cp</b>	4.88, s	4.72, s
<b>SCH=CH</b>	5.42, bd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz	5.46, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz
<b>SCH=CH</b>	5.82, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz	6.02, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz
<b>NH</b>	6.85, m	6.85, m
<b>CHO</b>	9.20, s	8.13, s

Von den dmpe-substituierten Thiozimtaldehyd-Komplexen **49** - **51** führt nur die Umsetzung des *para*-Dimethylamino-substituierten Komplexes **50** mit Methacrolein innerhalb von 14 Tagen zur Bildung des Ruthenium-dmpe-Thiopyran-Komplexes **93** (Abbildung 105). Die dmpe-substituierten Thioaldehyd-Komplexe **49** und **51** ergaben hingegen keine definierten

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Produkte. Spektroskopisch sind neben nicht umgesetztem Edukt nur Zersetzungsprodukte zu erkennen.

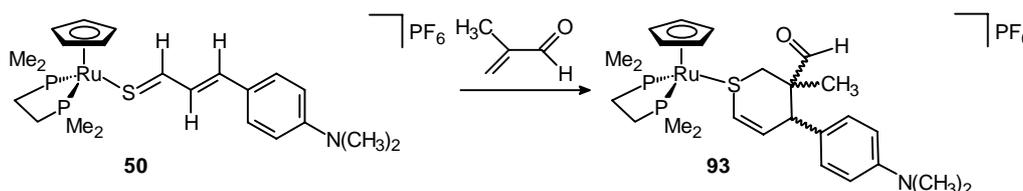


Abbildung 105: Darstellung des dmpe-Thiopyran-Komplexes **93**

Der spektroskopische Nachweis erfolgt auf gleiche Weise wie bei den entsprechenden dppa-Komplexen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt **93** ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 30 Hz. Da sich **93** innerhalb von 12 Stunden in diversen Lösungsmitteln zersetzt, konnte keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung durchgeführt werden. Durch Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums kann die exakte Konformation nicht bestimmt werden. Aufgrund des schmalen Signals des Aryl-CH-Protons und des Kopplungsmusters der vinylichen Protonen ist aber davon auszugehen, dass Regioisomer **1** entstanden ist.

Gänzlich ohne Ergebnis blieben Versuche, den *o*-NO<sub>2</sub>-Thiozimaldehyd-Komplex **36** oder die Cp\*-Komplexe **67** und **68** mit Methacrolein zur Reaktion zu bringen (Abbildung 106; Abbildung 107).

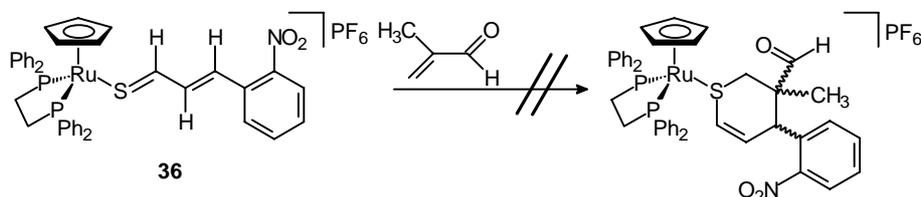
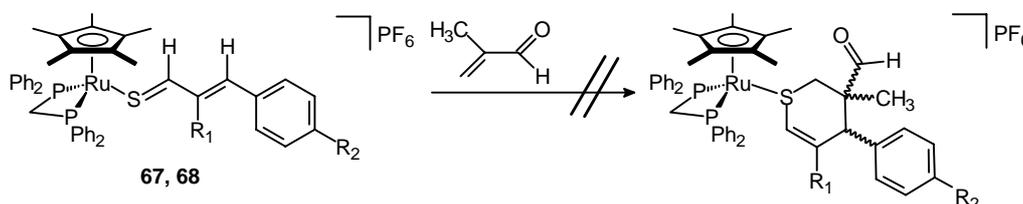


Abbildung 106: Versuch der Umsetzung des Komplexes **36** mit Methacrolein

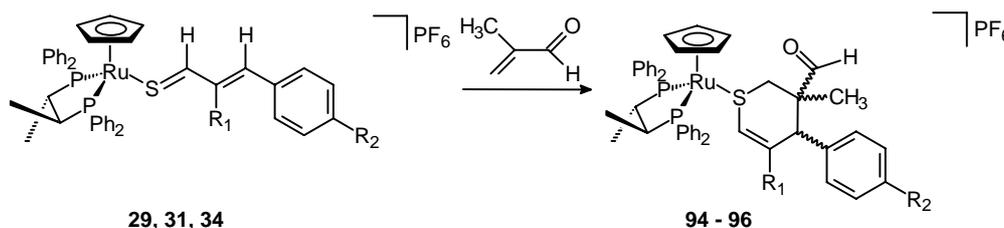


Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>67</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>68</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Abbildung 107 : Versuch der Umsetzung der Cp\*-Komplexe **67** und **68** mit Methacrolein

### 4.3.2.2 Cycloadditionsreaktionen chiraler Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe

Bei den in Kapitel 4.3.2.1 vorgestellten HDA-Reaktionen mit Methacrolein entstehen racemische Gemische. Durch Einsatz der chiralen Komplexe **29**, **31** und **34** kann durch die asymmetrische Induktion des chiralen Phosphan-Liganden wie bei der Umsetzung mit Ethylvinylether eine *re/si*-Seitendifferenzierung der Thiozimtaldehyd-Liganden erreicht werden. In Anlehnung an die bekannte Synthesevorschrift<sup>[110]</sup> können ausgehend von den Komplexen **29**, **31** und **34** und Methacrolein, einem elektronenarmen sterisch anspruchslosen Dienophil mit terminaler Doppelbindung, die Ruthenium-Thiopyran-Komplexe **94** – **96** als Gemische zweier Diastereomere synthetisiert werden (Abbildung 108). Nach einer Reaktionszeit von 5 bis 8 Tagen ist die Reaktion beendet, was sich optisch durch Änderung der Farbe der Reaktionslösung von violett bzw. blau nach braun äußert. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung werden die Komplexe **94** – **96** in Ausbeuten zwischen 71 und 77% erhalten.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute	d.r.
<b>94</b>	CH <sub>3</sub>	H	71%	0.65 : 0.35
<b>95</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72%	0.68 : 0.32
<b>96</b>	H	OCH <sub>3</sub>	77%	0.52 : 0.28 : 0.13 : 0.07

Abbildung 108: Darstellung der {*S,S*}-Chiraphos-Thiopyran-Komplexe **94** – **96**

Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.3.2.1 beschriebenen Reaktionen der *dppa*-Thiozimtaldehyd-Komplexe **46** – **48** erhält man bei diesen HDA-Reaktionen nur ein Regioisomer. Die Struktur der entstandenen Diastereomere **94** – **96** entspricht dem Regioisomer **1** in Abbildung 99. Analoge *dppm*- und *dppe*-Thiozimtaldehyd-Komplexe liefern bei Umsetzungen mit Acroleinderivaten ebenfalls nur verschiedene Diastereomere des Regioisomers **1**<sup>[110]</sup>.

Durch den chiralen Phosphan-Liganden kann man prinzipiell den vier möglichen entstandenen Isomeren jeweils zwei zueinander diastereomere *endo*- und *exo*-Isomere zuordnen (Abbildung 101). In den <sup>1</sup>H-NMR- und den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen **94** und **95** sind aber nur zwei unterschiedliche Diastereomere zu erkennen. Nur bei

Verbindungen **96** sind alle 4 Diastereomere zu erkennen. Deren Anteil kann durch Integration der Resonanzen des Cyclopentadienyl-Liganden bestimmt werden (Abbildung 108).

Die Methylenprotonen H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> beider Diastereomere erscheinen als AB-Systeme. Im HH-COSY-Spektrum ist keine Kopplung mit H<sub>c</sub> festzustellen. Die Kopplungskonstanten der Komplexe **95** und **96** von ca.  $^3J_{\text{H-H}} = 3.5 \text{ Hz}$  für H<sub>c</sub> zu den benachbarten vinylicischen Protonen sprechen für eine axiale Stellung von H<sub>c</sub>. Auch das Auftreten einer allylischen Kopplung zu den SCH-Protonen bestätigt die axiale Position von H<sub>c</sub>. Folglich kommen auch hier nur **A 2** des *endo*-Produktes und **B 2** des *exo*-Produktes als mögliche Konformere in Frage (Abbildung 101). Welche dieser beiden Diastereomere tatsächlich vorliegen, kann aus den gegebenen spektroskopischen Daten nicht ermittelt werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Isomere darf man aber annehmen, dass sie beide zueinander enantiomere Ringsysteme enthalten.

Aus Abbildung 108 wird ersichtlich, dass die Variation des Zimtaldehydes nicht zu einer signifikanten Veränderung des Diastereomeren-Verhältnisses führt. Die Tabellen 43 - 46 fassen die charakteristischen spektroskopischen Daten der Verbindungen **94** – **96** zusammen.

Tabelle 43: Charakteristische <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen **94** – **96**

<sup>31</sup> P-NMR δ (ppm)		
Komplex	Anteil am Produktgemisch	
<b>94</b>	65%	81.69, 69.84 (AB-System, J <sub>A-B</sub> = 40 Hz)
	35%	81.37, 69.24 (AB-System, J <sub>A-B</sub> = 41 Hz)
<b>95</b>	68%	81.62, 66.92 (AB-System, J <sub>A-B</sub> = 40 Hz)
	32%	81.46, 66.38 (AB-System, J <sub>A-B</sub> = 46 Hz)
<b>96</b>	64%	81.54, 68.11 (AB-System, J <sub>A-B</sub> = 40 Hz)
	36%	81.52, 68.04 (AB-System, J <sub>A-B</sub> = 40 Hz)

Tabelle 44: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **94**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$	1.02, s	1.04, s
$\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$	1.29, s	1.34, s
<b>SCHH</b>	1.78, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 14.1$ Hz	1.82, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 12.4$ Hz
<b>SCHH</b>	2.13, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz	2.13, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz
<b>PhCH</b>	3.45, s	3.47, s
<b>SCH</b>	4.28, s	4.02, s
<b>Cp</b>	5.01, s	5.03, s
<b>CHO</b>	9.26, s	9.29, s

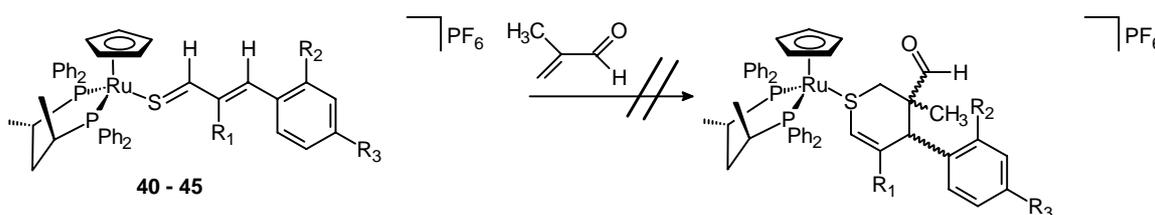
Tabelle 45: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **95**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$	0.94, s	0.96, s
<b>SCHH</b>	1.13, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz	1.10 (d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.8$ Hz)
<b>SCHH</b>	1.99, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz	1.99, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz
<b>ArCH</b>	3.37, bd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz	3.35, bd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.4$ Hz
<b>SCH=CH</b>	4.55, d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz	4.41, d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz
<b>Cp</b>	4.69, s	4.72, s
<b>SCH=CH</b>	5.67, dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz	5.67, dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz
<b>CHO</b>	9.28, s	9.29, s

Tabelle 46: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **96**

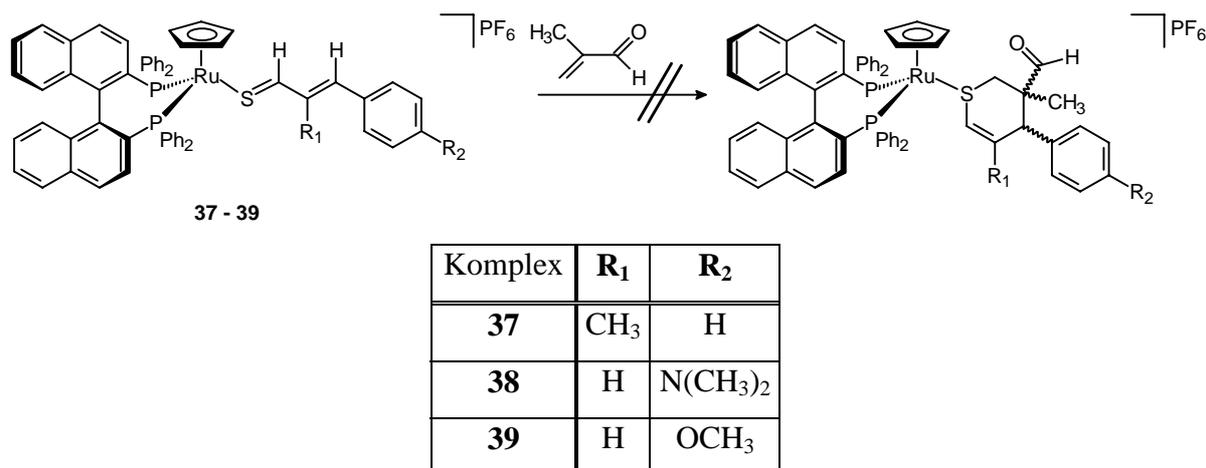
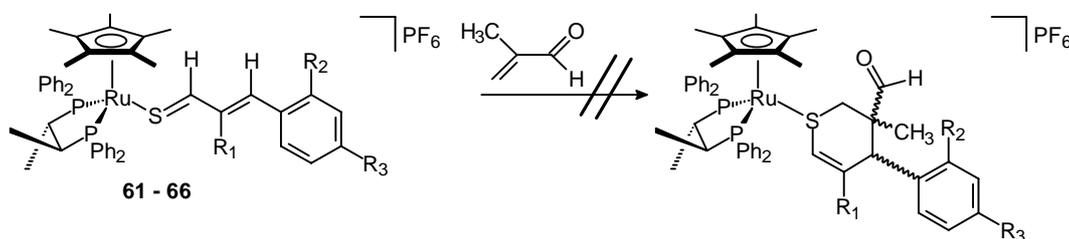
$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$	0.92, s	0.95, s
SCHH	1.11, m	1.11, m
SCHH	1.91, d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz	1.91, d, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz
ArCH	3.62, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz	3.62, m
SCH=CH	4.73, d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz	4.69, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$ Hz
Cp	4.90, s	4.93, s
SCH=CH	5.71, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz	5.65, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz
CHO	9.40, s	9.44, s

Da die chiralen (*S,S*)-Chiraphos-Thiozimtaldehyd-Komplexe nicht die gewünschte asymmetrische Induktion lieferten, wurden auch die anderen chiralen Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe mit Methacrolein umgesetzt. Aber auch bei einer weitgehenden Variation von Lösungsmitteln, Reaktionstemperatur und -dauer gelang es nicht, Methacrolein mit den (*S,S*)-BDPP-Komplexen **40** – **45** (Abbildung 109), den (*S*)-Binap-Komplexen **37** – **39** (Abbildung 110) oder den  $\text{Cp}^*$ -Komplexen **61** – **66** (Abbildung 111) zur Reaktion zu bringen.



Komplex	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\text{R}_3$
<b>40</b>	H	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
<b>41</b>	H	H	H
<b>42</b>	H	H	Cl
<b>43</b>	H	$\text{NO}_2$	H
<b>44</b>	H	H	$\text{OCH}_3$
<b>45</b>	$\text{CH}_3$	H	H

Abbildung 109: Versuch der Umsetzung der (*S,S*)-BDPP Komplexe **40** – **45** mit Methacrolein

Abbildung 110: Versuch der Umsetzung der Komplexe **37** – **39** mit Methacrolein

Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>61</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>
<b>62</b>	H	H	H
<b>63</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>64</b>	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>65</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>66</b>	H	H	Cl

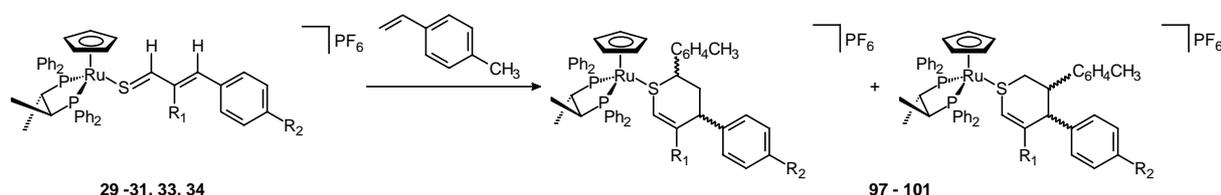
Abbildung 111: Versuch der Umsetzung der Komplexe **61** – **66** mit Methacrolein

### 4.3.3 Umsetzungen chiraler Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe mit *p*-Methylstyrol

Da die Ergebnisse der HDA-Reaktionen von dppm- bzw. dppe-Thiozimaldehyd-Komplexen mit Styrolderivaten bekannt sind<sup>[77, 110]</sup>, soll nun die asymmetrische Induktion von chiralen Phosphanliganden auf diese Reaktionen untersucht werden. Die Ruthenium-{(S,S)-Chiraphos}-Thiozimaldehyd-Komplexe **29** – **34** werden hierzu mit einem ca. 80-fachen Überschuss an *p*-Methylstyrol versetzt. Nach 2 – 6 Tagen Reaktionszeit sind die ursprünglich violetten bzw. blauen Lösungen braun gefärbt. Nach säulenchromatographischer

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Aufarbeitung erhält man die Thiopyran-Komplexe **97** – **101** als Gemische mehrerer Regio- bzw. Diastereomere (Abbildung 112). Bei der Umsetzung des *o*-NO<sub>2</sub>-Thiozimaldehyd-Komplexes **32** mit *p*-Methylstyrol erhält man hingegen nach 10 Tagen keinen Thioether-Komplex, sondern man detektiert neben nicht umgesetztem Edukt, nur freien *o*-NO<sub>2</sub>-Zimaldehyd und nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte (Abbildung 113).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute	Isomerenverhältnis
<b>97</b>	CH <sub>3</sub>	H	75%	0.45 : 0.29 : 0.14 : 0.12
<b>98</b>	H	H	45%	0.51 : 0.32 : 0.17
<b>99</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	76%	0.60 : 0.40
<b>100</b>	H	Cl	54%	0.39 : 0.38 : 0.13 : 0.10
<b>101</b>	H	OCH <sub>3</sub>	78%	0.43 : 0.42 : 0.15

Abbildung 112: Darstellung der {*S,S*}-Chiraphos-Thiopyran-Komplexe **97** – **101**

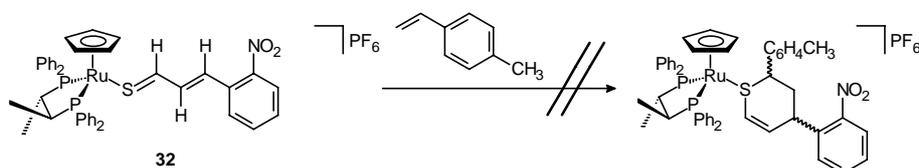


Abbildung 113: Versuch der Umsetzung des Komplexes **32** mit *p*-Methylstyrol

Die beiden möglichen Regioisomere dieser HDA-Reaktion können als unterschiedliche Diastereomere vorliegen. Da pro Diastereomer zwei Konformere möglich sind, sind prinzipiell acht unterscheidbare Spezies zu diskutieren. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum sind für **97** – **101** bis zu vier unterschiedliche AB-Systeme zu erkennen (Tabelle 47). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten für die Komplexe **97** – **101** im Bereich der chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl-Liganden bis zu 5 Signale auf, deren Verhältnis zueinander teilweise durch Integration zu bestimmen ist (Tabelle 48).

Die genaue Klärung der Konstitution der verschiedenen Regio- und Diastereomere ist aufgrund von Überlagerungen der Signale und aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten, die die spektroskopische Auswertung stören, nicht möglich. Aus den HH-COSY-Spektren wird aber ersichtlich, dass wohl beide Regioisomere (Abbildung 112) entstanden sind. Vergleicht man die spektroskopischen Daten der (*S,S*)-Chiraphos-Thiopyran-

Komplexe **97** – **101** grundsätzlich mit denen der entsprechenden dppe- oder dppe-Komplexe<sup>[77, 110]</sup>, so ist festzustellen, dass die Einführung des chiralen Phosphan-Liganden weder die Diastereoselektivität noch die Regioselektivität entscheidend steigern konnte. Die Tabellen 47 – 52 fassen die spektroskopischen Daten der Komplexe **97** – **101** zusammen.

Tabelle 47: Charakteristische <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen **97** – **101**

<sup>31</sup> P-NMR $\delta$ (ppm)			
Komplex	Isomer	Anteil	
<b>97</b>	<b>1</b>	45%	81.18, 70.81 (AB-System, $J_{A-B} = 39$ Hz)
	<b>2</b>	29%	80.20, 71.52 (AB-System, $J_{A-B} = 41$ Hz)
	<b>3</b>	14%	85.45, 73.91 (AB-System, $J_{A-B} = 43$ Hz)
	<b>4</b>	12%	77.56, 63.57 (AB-System, $J_{A-B} = 44$ Hz)
<b>98</b>	<b>1</b>	51%	85.46, 73.85 (AB-System, $J_{A-B} = 42$ Hz)
	<b>2</b>	32%	80.30, 71.45 (AB-System, $J_{A-B} = 41$ Hz)
	<b>3</b>	17%	76.84, 70.09 (AB-System, $J_{A-B} = 43$ Hz)
<b>99</b>	<b>1</b>	60%	80.29, 71.46 (AB-System, $J_{A-B} = 41$ Hz)
	<b>2</b>	40%	85.46, 73.85 (AB-System, $J_{A-B} = 43$ Hz)
<b>100</b>	<b>1</b>	39%	80.24, 73.48 (AB-System, $J_{A-B} = 42$ Hz)
	<b>2</b>	38%	85.46, 71.48 (AB-System, $J_{A-B} = 42$ Hz)
	<b>3</b>	13%	81.90, 76.85 (AB-System, $J_{A-B} = 37$ Hz)
	<b>4</b>	10%	79.91, 69.70 (AB-System, $J_{A-B} = 39$ Hz)
<b>101</b>	<b>1</b>	43%	80.27, 71.48 (AB-System, $J_{A-B} = 42$ Hz)
	<b>2</b>	42%	85.47, 73.87 (AB-System, $J_{A-B} = 42$ Hz)
	<b>3</b>	15%	81.96, 76.83 (AB-System, $J_{A-B} = 42$ Hz)

Tabelle 48: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **97**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)				
	<b>Isomer 1</b>	<b>Isomer2</b>	<b>Isomer 3</b>	<b>Isomer 4</b>
$\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$	1.31, s	1.33, s	1.36, s	1.25, s
$\text{PhCHCH}_2$	1.73, m	---	---	---
$\text{ArCH}_3$	2.25, s	2.34, s	2.20, s	2.27, s
$\text{PhCHCH}_2$	2.27, m	---	---	---
$\text{PhCH}$	3.27, m	---	---	---
$\text{SCHAr}$	3.70, m	---	---	---
$\text{Cp}$	4.07, s	4.01, s	4.42, s	4.41, s
$\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$	4.53, bs	---	---	---

Tabelle 49: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **98**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)			
	<b>Isomer 1</b>	<b>Isomer 2</b>	<b>Isomer 3</b>
$\text{PhCHCH}_2$	1.87, m	---	---
$\text{PhCHCH}_2$	2.20, m	---	---
$\text{ArCH}_3$	2.29, s	2.23, s	2.32, s
$\text{ArCH}$	3.46, m	---	---
$\text{SCHAr}$	3.76, m	---	---
$\text{Cp}$	4.22, s	4.51, s	4.61, s
$\text{SCH}=\text{CH}$	4.97, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.1 \text{ Hz}$	---	---
$\text{SCH}=\text{CH}$	5.15, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.8 \text{ Hz}$	---	---

Tabelle 50: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **99**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	<b>Isomer 1</b>	<b>Isomer 2</b>
PhCHCH <sub>2</sub>	1.86, m	---
PhCHCH <sub>2</sub>	2.15, m	---
ArCH <sub>3</sub>	2.19, s	2.23, s
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.09, s	2.80, s
ArCH	3.46, m	---
SCHAr	4.21, m	---
Cp	4.27, s	4.51, s
SCH=CH	4.96, d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.8$ Hz	---
SCH=CH	5.14, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.8$ Hz	---

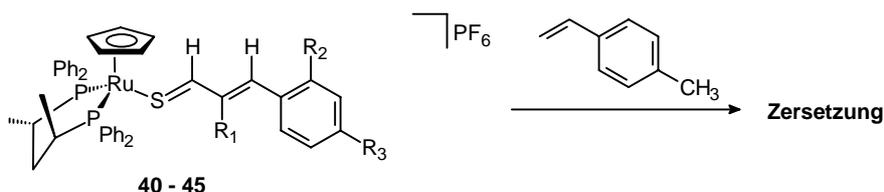
Tabelle 51: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **100**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)				
	<b>Isomer 1</b>	<b>Isomer 2</b>	<b>Isomer 3</b>	<b>Isomer 4</b>
PhCHCH <sub>2</sub>	1.87, m	---	---	---
PhCHCH <sub>2</sub>	2.16, m	---	---	---
ArCH <sub>3</sub>	2.28, s	2.22, s	---	---
ArCH	3.43, m	---	---	---
SCHAr	3.76, m	---	---	---
Cp	4.51, s	4.26, s	4.60, s	4.29, s
SCH=CH	4.96, d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.1$ Hz	---	---	---
SCH=CH	5.14, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz	---	---	---

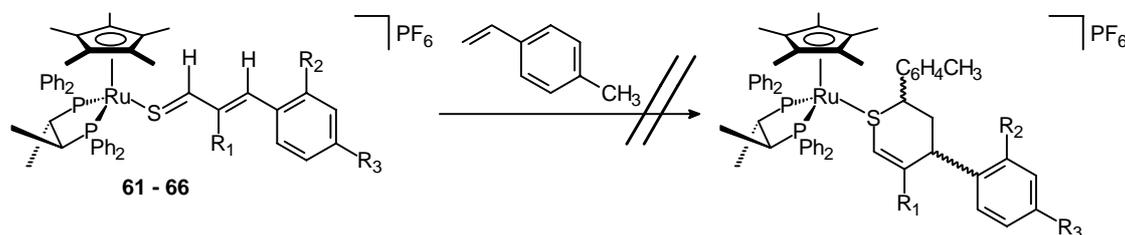
Tabelle 52: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **101**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)			
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3
PhCHCH <sub>2</sub>	1.87, m	---	---
PhCHCH <sub>2</sub>	2.16, m	---	---
ArCH <sub>3</sub>	2.28, s	2.22, s	2.19, s
ArCH	3.45, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz	---	---
OCH <sub>3</sub>	3.74, s	3.71, s	3.66, s
SCHAr	3.76, m	---	---
Cp	4.51, s	4.26, s	4.60, s
SCH=CH	4.80, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz	---	---
SCH=CH	5.89, d, $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz	---	---

Da die chiralen (*S,S*)-Chiraphos-Thiozimtaldehyd-Komplexe **29** – **34** nicht die gewünschte asymmetrische Induktion lieferten, wurden auch die chiralen Ruthenium- $\{(S,S)\text{-BDPP}\}$ -Thiozimtaldehyd-Komplexe **40** – **45** mit *p*-Methylstyrol umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 – 8 Tagen haben sich die ursprünglich violetten bzw. blauen Reaktionslösungen gelb bis braun verfärbt. Die spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen ergab aber nicht die Bildung von Cycloadditionsprodukten. Statt dessen wurden im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bis zu 40 unterschiedliche Signale im Bereich von 30 bis 55 ppm gefunden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren für alle (*S,S*)-BDPP-Thiozimtaldehyd-Komplexe im Bereich des Cyclopentadienyl-Liganden bis zu 10 unterschiedliche Signale zu erkennen. Es muss daher von einer Zersetzungsreaktion der Komplexe **40** – **45** in Gegenwart von *p*-Methylstyrol ausgegangen werden (Abbildung 114). Strukturelle Angaben über die Zersetzungsprodukte waren aufgrund der großen Anzahl dieser Zersetzungsprodukte nicht möglich.

Abbildung 114: Versuch der Umsetzung der Komplexe **40** – **45** mit *p*-Methylstyrol

Die Umsetzung der Cp\*-Ruthenium-{(S,S)-Chiraphos}-Thiozimtaldehyd-Komplexe **61** – **66** mit *p*-Methylstyrol führte ebenso wie die Umsetzung mit Vinylether oder Methacrolein nicht zu den entsprechenden Thiopyran-Komplexen (Abbildung 115).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>61</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>
<b>62</b>	H	H	H
<b>63</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>64</b>	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>65</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>66</b>	H	H	Cl

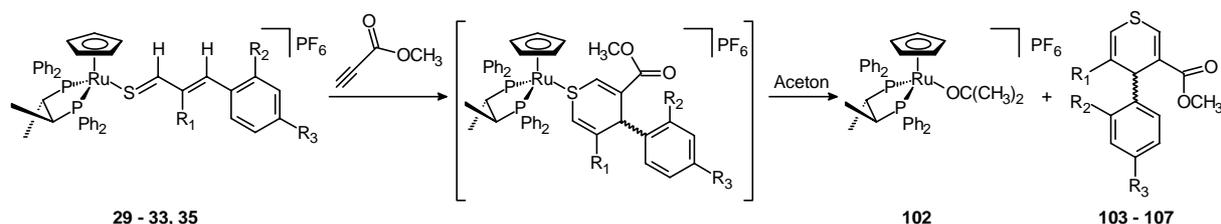
Abbildung 115: Versuch der Umsetzung der Komplexe **61** – **66** mit *p*-Methylstyrol

#### 4.3.4 Umsetzungen chiraler Thiozimtaldehyd-Komplexe mit Propiolsäuremethylester

Da Propiolsäuremethylester, ein elektronenarmes Acetylderivat mit einer terminalen Dreifachbindung, ebenfalls als Dienophil in HDA-Reaktionen mit Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexen fungieren kann<sup>[110]</sup>, soll nun der asymmetrische Einfluss von chiralen Phosphanliganden auf diese Reaktionen untersucht werden. Beim Einsatz der chiralen Komplexe **29** – **33** und **35** könnte durch die asymmetrische Induktion des chiralen Phosphan-Liganden wie bei der Umsetzung mit Ethylvinylether eine *re/si*-Seitendifferenzierung der Thiozimtaldehyd-Liganden unter bevorzugter Bildung eines Enantiomers erreicht werden. Die Komplexe **29** – **33** und **35** verhalten sich wie die analogen dppe-Derivate. Nach einer Reaktionszeit von 5 – 12 Tagen kommt es nicht zu einer Bildung der 4*H*-Thiopyran-Komplexe, sondern es ist die Entstehung des braunen Ruthenium-Aceton-Komplexes **102** und die Erzeugung der freien unkoordinierten 4*H*-Thiopyrane **103** – **107** zu beobachten (Abbildung 116). Die beschleunigte Abspaltung der Thiopyrane **103** – **107** ist vermutlich durch den im Vergleich zum dppe-Liganden größeren Raumbedarf des (S,S)-Chiraphos bedingt. (S,S)-Chiraphos bildet wie dppe mit dem Zentralatom einen Fünfring und

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

beansprucht daher deutlich mehr Platz als ein dppm-Ruthenium-Fragment, das als Vierring vorliegt.



Cycloaddukt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Ausbeute
<b>103</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	77%
<b>104</b>	H	H	H	89%
<b>105</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72%
<b>106</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	67%
<b>107</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	79%

Abbildung 116: Darstellung der 4*H*-Thiopyrane **103** - **107**

Die Analyse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ergibt, dass bei diesen Umsetzungen jeweils nur ein Produkt entstanden ist. Charakteristisch ist das Auftreten des Protons H<sub>a</sub> als Dublett mit einer <sup>4</sup>J-Kopplungskonstanten von 2.5 Hz zum vinylicischen Proton H<sub>b</sub> (Abbildung 117). H<sub>b</sub> erscheint als dd-Signal mit einer Kopplung zu H<sub>a</sub> und zum benachbarten vinylicischen Proton H<sub>c</sub>, wobei die Kopplungskonstante ca. 9.8 Hz beträgt. Auffallend ist auch, dass H<sub>d</sub> als d-Signal mit einer Kopplung von ca. 5.8 Hz zum vicinalen Vinyl-Proton H<sub>c</sub> vorliegt. Diese Kopplungskonstante deutet auf eine synclinale Stellung der beiden Protonen hin. Da keine Kopplung von H<sub>d</sub> zu H<sub>a</sub> zu erkennen ist, muss das in Abbildung 116 gezeigte Regioisomer vorliegen. Bei Verbindung **106** ist eine <sup>4</sup>J-Kopplung zwischen H<sub>b</sub> und H<sub>d</sub> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen.

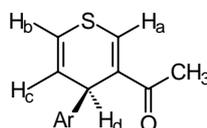


Abbildung 117: Regioisomer der HDA-Reaktionen mit Propiolsäuremethylester

Tabelle 53: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **103** – **105**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)			
	<b>103</b>	<b>104</b>	<b>105</b>
SCH=C(CH <sub>3</sub> )	1.72, s	---	---
ArCH	4.52, s	4.67, d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$ Hz	4.54, d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz
SCH=CH	---	5.97, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz	5.95, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz
SCH=CH	6.15, d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz	6.10, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz	6.06, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz
SCH	7.31, d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz	7.64, d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz	7.57, d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz

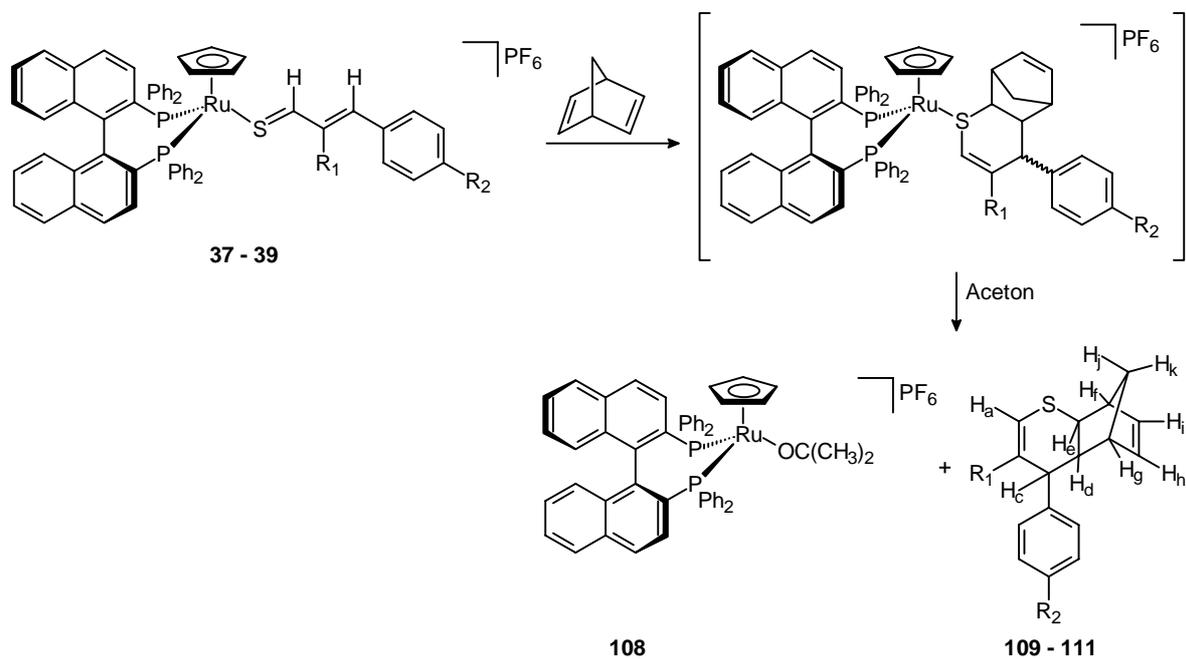
Tabelle 54: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **106** – **107**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	<b>106</b>	<b>107</b>
ArCH	5.14, d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz	4.60, d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz
SCH=CH	6.13, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz	5.95, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz
SCH=CH	6.37, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz	6.08, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz
SCH	7.86, d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz	7.60, d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz

#### 4.3.5 Umsetzungen chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Norbornadien

Da die (*S*)-Binap-Thiozimaldehyd-Komplexe **37** – **39** weder mit dem elektronenreichen Ethylvinylether noch mit dem elektronenarmen Methacrolein HDA-Reaktionen eingeht, werden diese Komplexe mit Norbornadien, einem reaktiven gespannten Bicyclo-[2.2.1]-System, umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 9 bis 20 Tagen sind die ursprünglich violetten bzw. blauen Lösungen braun gefärbt, und man kann im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum keine Edukt-Signale mehr erkennen. Im Gegensatz zu den bekannten Reaktionen von dppm- oder dppe-Thiozimaldehyd-Komplexen mit Norbornadien<sup>[77]</sup> erhält man bei der Umsetzung von

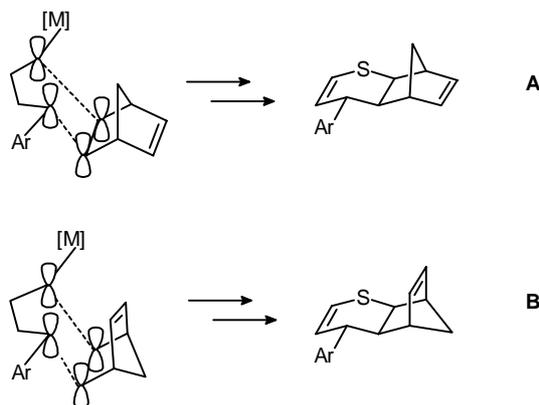
**37 – 39** keine Ruthenium-Thioether-Komplexe, sondern es entstehen die freien 3-Thia-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-diene **109 – 111** und der Ruthenium-{(S)-Binap}-Aceton-Komplex **108** (Abbildung 118).



Komplex	Cycloaddukt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>37</b>	<b>109</b>	CH <sub>3</sub>	H	58%
<b>38</b>	<b>110</b>	H <sub>b</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	48%
<b>39</b>	<b>111</b>	H <sub>b</sub>	OCH <sub>3</sub>	57%

Abbildung 118: Darstellung 3-Thia-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-diene **109 – 111**

Die spektroskopischen Untersuchungen ergeben, dass nur ein Produkt entstanden ist. Aus sterischen Gründen ist die Bildung des *endo*-Produktes unwahrscheinlich, da der Übergangszustand zu energiereich wäre. Bei Betrachtung der möglichen *exo*-Übergangszustände zwischen dem Thiozimaldehyd-Liganden und Norbornadien sind zwei Produkte möglich, wie Abbildung 119 verdeutlicht. Durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Experimente kann gezeigt werden, dass das Zwischenprodukt die Struktur **A** besitzt (Abbildung 119).

Abbildung 119: *exo*-Übergangszustände der HDA-Reaktionen von Abbildung 118

Die definitive Zuordnung aller Protonensignale erfolgt anhand der HH-COSY-Spektren der Cycloaddukte **109** – **111**, die die skalaren Kopplungen der einzelnen Verbindungen wiedergeben. Da die Verbindungen **109** – **111** nicht mehr an das Metallfragment gebunden sind, ist aber eine Differenzierung der entstandenen Enantiomere nicht mehr möglich.

Die geminalen Kopplungskonstanten der Protonen  $H_j$  und  $H_k$  (Abbildung 121) betragen ca. 9.0 Hz. In den HH-COSY-Spektren sind  $^4J$ -Kopplungen (W-Kopplungen) zwischen  $H_k$  und  $H_d$  bzw.  $H_k$  und  $H_e$  zu erkennen, die aber so klein sind, dass sie im eindimensionalen  $^1H$ -NMR-Spektrum nicht mehr in Erscheinung treten. Dies gilt ebenso für die Kopplungen von  $H_j$  und  $H_k$  mit den Brückenkopf-Protonen  $H_f$  und  $H_g$ , die nur im zweidimensionalen Spektrum sichtbar werden. Bei unsubstituierten Norbornadienen liegt diese Kopplung im Bereich von 2.9 – 3.1 Hz ( $H_k$ - $H_d$ ) bzw. 1.3 – 1.9 Hz ( $H_j$ / $H_k$ - $H_f$ / $H_g$ )<sup>[143]</sup>. Ein Beweis für die *cis*-Verknüpfung beider Ringe sind die Kopplungen zwischen  $H_d$  und  $H_e$  mit einem Wert von ca. 7.9 Hz. Dieser Betrag entspricht einem Torsionswinkel  $\phi$  im Bereich von  $0^\circ$ <sup>[144]</sup>. Ein Beleg für die axiale Stellung von  $H_c$  ist die Kopplungskonstante von ca. 10.5 Hz mit  $H_d$ . Der entsprechende Torsionswinkel  $\phi$  liegt hier im Bereich von  $180^\circ$ .  $H_c$  zeigt außerdem noch vicinale Kopplungen mit  $H_b$ , deren Kopplungskonstanten bei ca. 3.1 Hz liegen und allylische  $^4J$ -Kopplungen mit  $H_a$ , so dass  $H_c$  als ddd-Signal bei ca. 3.00 ppm zu beobachten ist. Der große Wert der allylischen Kopplung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindung und der  $CH_c$ -Bindung lässt auf einen Winkel von  $0^\circ$  schließen, wie die Newmanprojektion **1** in Abbildung 120 zeigt<sup>[145]</sup>.

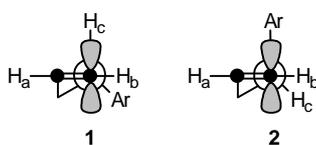


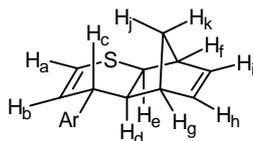
Abbildung 120: Newmanprojektion der allylischen Kopplung

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

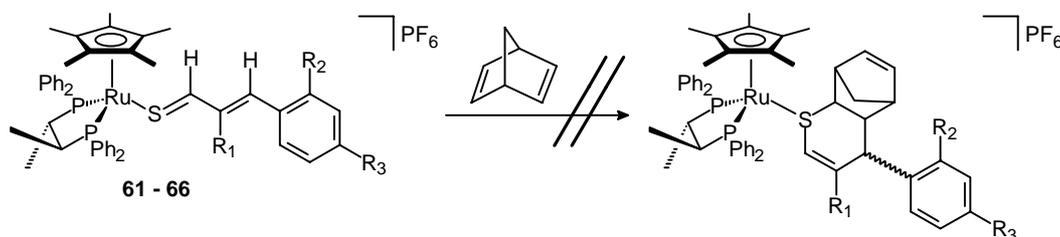
Die Unterscheidung der als Multiplett-Signale auftretenden Vinylprotonen  $H_h$  und  $H_i$  kann durch deren Kopplung mit den jeweils benachbarten Brückenkopf-Protonen  $H_d$  und  $H_e$  im HH-COSY-Spektrum erfolgen. Die Tabelle 55 fasst die spektroskopischen Daten der Verbindungen **109** – **111** zusammen.

Tabelle 55: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **109** – **111**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)			
	<b>109</b>	<b>110</b>	<b>111</b>
$\text{CH}_{2k}$	1.42, d, $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz	1.51, d, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz	1.52, d, $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz
$\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_{3b})$	1.47, dd, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz	---	---
$\text{CH}_d$	2.26, ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz	1.94, ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz	1.96, ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz
$\text{CH}_g$	2.33, m	2.58, d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz	2.54, m
$\text{CH}_{2j}$	2.48, d, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz	2.47, d, $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz	2.48, d, $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz
$\text{CH}_f$	2.72, m	2.79, d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz	2.80, m
$\text{SCH}_e$	3.07, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz	3.09, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz	3.10, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz
$\text{ArCH}_c$	3.38, bd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz	2.99, d(vt), $^3J_{\text{H-H}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz	3.05, d(vt), $^3J_{\text{H-H}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 3.1$ Hz
$\text{CH}=\text{CH}_i$	6.10, m	6.03, m	6.03, m
$\text{CH}_h=\text{CH}$	6.10, m	6.03, m	6.05, m
$\text{SCH}=\text{CH}_b$	---	6.27, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz	6.27, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz
$\text{SCH}_a=\text{C}(\text{CH}_3)$	6.17, dd, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz	6.42, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz	6.47, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz

Abbildung 121: Zuordnung der Protonen von den Verbindungen **109** – **111**

Da die chiralen Cp\*-Komplexe **61** – **66** weder mit Vinylether noch mit Methacrolein reagieren, wurden diese Komplexe ebenfalls mit Norbornadien umgesetzt. Wie Abbildung 122 zeigt, kommt es aber auch mit diesen reaktiven Dienophilen innerhalb von 15 Tagen zu keinen HDA-Reaktionen. Die Edukte können nach 15 Tagen unzersetzt aus der Reaktionslösung zurückgewonnen werden. Auch durch eine Temperaturerhöhung oder eine Konzentrationserhöhung von Norbornadien gelingt es nicht, die Cp\*-Thiozimtaldehyd-Komplexe zur Reaktion zu bringen.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>61</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>
<b>62</b>	H	H	H
<b>63</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>64</b>	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>65</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>66</b>	H	H	Cl

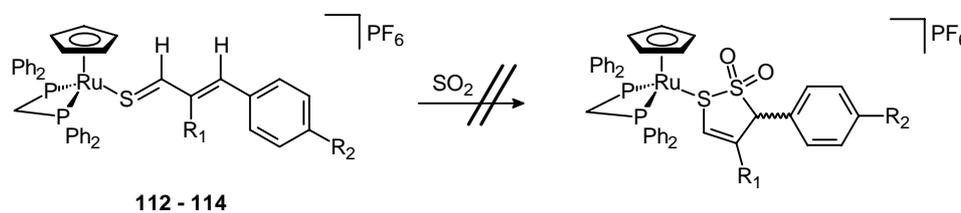
Abbildung 124: Versuch der Umsetzung der Komplexe **61** – **66** mit Norbornadien

## 4.4 [4+1]-Cycloadditionsreaktionen der Thiozimtaldehyd-Komplexe

### 4.4.1 Umsetzungen achiraler Thiozimtaldehyd-Komplexe mit SO<sub>2</sub>

Da Schwefeldioxid mit konjugierten Dienen [4+1]-Cycloadditionsreaktionen eingeht<sup>[146]</sup>, erschien es denkbar, dass sich auch die Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe **112** – **114** mit SO<sub>2</sub> in Cycloadditionsreaktionen einsetzen lassen. Daher wurden die dppe-Thiozimtaldehyd-

Komplexe **112** – **114** in flüssigem SO<sub>2</sub> in einer Druckapparatur bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen konnte keine Cycloaddition beobachtet werden (Abbildung 125). Spektroskopisch war nach entsprechender Aufarbeitung nur das Fehlen des PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Signals zu erkennen. Durch Zugabe von verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Dichlormethan, Aceton) gelang es ebenfalls nicht, eine Cycloadditions-Reaktion einzuleiten.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>112</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>113</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>114</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

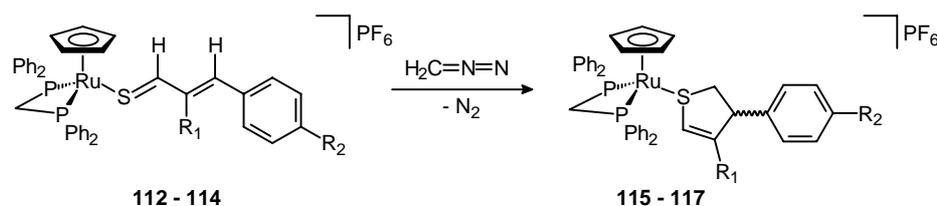
Abbildung 125: Versuch der Umsetzung der Komplexe **112** – **114** mit SO<sub>2</sub>

#### 4.4.2 Umsetzungen achiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazomethanderivaten

Da Diazoverbindungen zur Klasse der 1,3-Dipole zählen, liegt es nahe, diese auf ihre Reaktivität bezüglich vorliegender Thiozimaldehyd-Komplexe zu testen.

Diazoalkane reagieren mit Thiocarbonylverbindungen schneller als mit den entsprechenden Carbonylverbindungen<sup>[147]</sup>. Bei diesen Reaktionen erhält man 1,3,4-Thiadiazoline und nach Stickstoff-Abspaltung Thiocarbonylylide, die unter elektrocyclischem Ringschluss zu Thiirane weiterreagieren<sup>[147]</sup>. 1,3-Dipolare Cycloadditionsreaktionen sind auch am (OC)<sub>5</sub>W-Fragment bekannt<sup>[78]</sup>. Bei Ruthenium-Thiobenzaldehyd-Komplexen konnten Diazomethan, Diazoethan und Phenyl diazomethan nicht zur Reaktion gebracht werden, während mit Diazoessigester und Trimethylsilyldiazomethan unter Stickstoffbildung nur nicht identifizierte Zersetzungsprodukte isoliert wurden. Die [3+2]-Cycloadditionen von Ruthenium-Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Diphenyldiazomethan verlaufen unter der Bildung der jeweiligen Thiobenzophenon-Komplexe und der entsprechenden Stilbene<sup>[148]</sup>.

Gänzlich anders verlaufen die Reaktionen von Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexen mit Diazomethan. Man erhält nach Abbildung 126 ausgehend von den Verbindungen **112** – **114** die jeweiligen 3-Aryl-2,3-dihydrothiophen-Komplexe **115** – **117**.



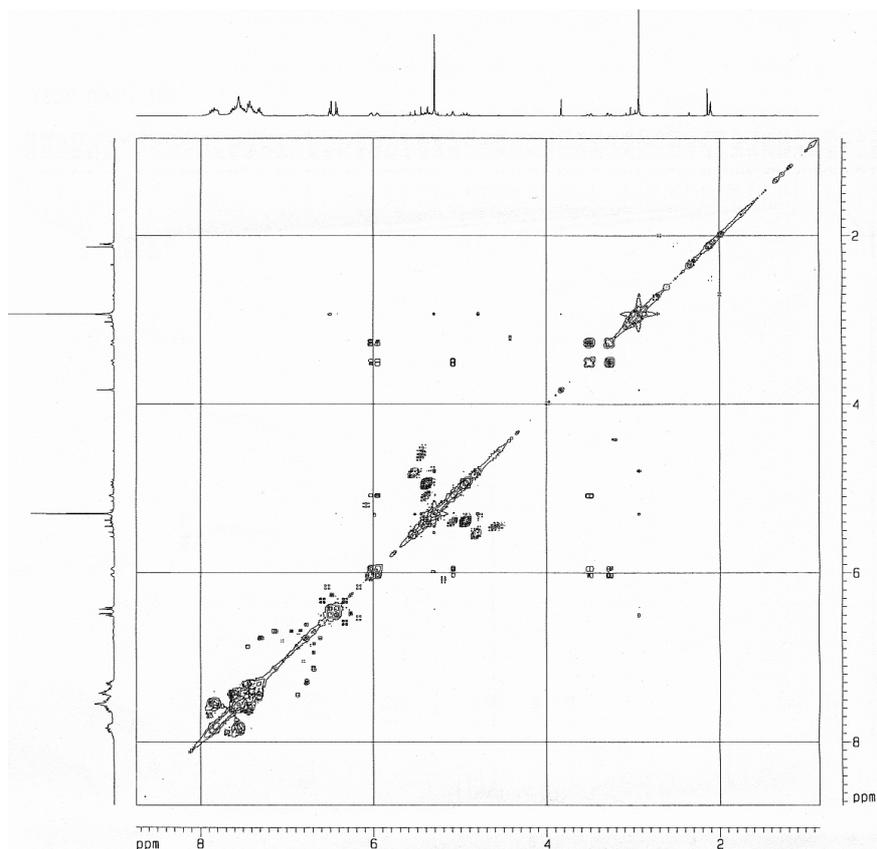
Komplex	Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>112</b>	<b>115</b>	CH <sub>3</sub>	H	74%
<b>113</b>	<b>116</b>	H	OCH <sub>3</sub>	81%
<b>114</b>	<b>117</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83%

Abbildung 126: Darstellung der 3-Aryl-2,3-dihydrothiophen-Komplexe **115 – 117**

Die Reaktion wird mit einem großen Überschuss an Diazomethan in Dichlormethan oder THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich bei Zugabe des Diazomethans innerhalb weniger Sekunden unter Gasentwicklung von blau bzw. violett nach gelb bzw. braun. Um vollständigen Umsatz zu erhalten wird 5 Minuten weitergerührt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung können die 3-Aryl-2,3-dihydrothiophen-Komplexe **115 – 117** als gelbe bzw. braune Kristallpulver in guten Ausbeuten isoliert werden.

Aufgrund der neu entstandenen Stereozentren an den Thiophenringen sind die beiden Phosphoratome der dppm-Liganden nicht mehr äquivalent und spalten in AB-Systeme mit in allen Fällen gleichen Kopplungskonstanten von ca. 91 Hz auf. Bei der Reaktion des *trans*- $\alpha$ -Thiozimaldehyd-Komplexes **112** mit Diazomethan entsteht ein Nebenprodukt mit einem Anteil von ca. 30%. Dies wird im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum durch ein zweites AB-System und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch ein weiteres Cp-Signal deutlich. Die genau Struktur des Nebenproduktes kann aufgrund der teilweisen Überlagerung der einzelnen Signale nicht gelöst werden.

Die Charakterisierung der Komplexe **115 – 117** erfolgt anhand der zweidimensionalen HH-COSY-Spektren (Abbildung 127), da die eindimensionalen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nur die <sup>2</sup>J-Kopplung der CH<sub>2</sub>-Gruppe und die <sup>3</sup>J-Kopplung zwischen SCH=CH und SCH=CH anzeigen.

Abbildung 127: HH-COSY-Spektrum der Verbindung **117**

Die beiden diastereotopen Methylenprotonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe erscheinen jeweils als Dublett. Die  $^2\text{J}$ -Kopplungskonstante beträgt ca. 16 Hz und liegt somit im Bereich analoger Dihydrothiophen-Komplexe<sup>[149]</sup>. Im COSY-Spektrum dieser Dublett-Signale erkennt man je eine Kopplung zum ArCH und zu den beiden vinylichen Protonen. Daher liegen die beiden Signale als verbreiterte Dubletts vor. Auch das ArCH-Signal ist nur als verbreitertes Singulett zu erkennen. Hier kann ebenfalls die Kopplung nur im COSY-Spektrum erkannt werden. Die beiden Signale der vinylichen  $\text{SCH}=\text{CH}$ -Protonen fallen im  $^1\text{H}$ -NMR teilweise zusammen und sind deshalb nicht immer genau auftrennbar. Die  $^3\text{J}$ -Kopplungskonstanten von ca. 6.5 Hz zwischen diesen beiden Protonen liegen aber im Bereich ähnlicher Ruthenium-2,3-Dihydrothiophen-Komplexe<sup>[150]</sup>. Die einzelnen spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 56 – 58 angegeben.

Tabelle 56: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **115** – **117**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)			
Komplex	Isomer	Anteil	
<b>115</b>	<b>1</b>	72%	8.15, 7.50 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 92$ Hz)
	<b>2</b>	28%	6.94, 6.36 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 86$ Hz)
<b>116</b>	---	100%	8.18, 7.67 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 90$ Hz)
<b>117</b>	---	100%	9.01, 7.82 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 91$ Hz)

Tabelle 57: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindung **115**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
SCH=C(CH <sub>3</sub> )	1.49, s	0.94, s
SCHH	3.02, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 15.6$ Hz	2.77, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz
SCHH	3.28, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 15.4$ Hz	2.89, d, $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz
ArCH	4.47, bs	4.47, bs
Cp	4.96, s	4.70, s
SCH=C(CH <sub>3</sub> )	5.43, bs	5.08, s

Tabelle 58: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **116** – **117**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
	<b>116</b>	<b>117</b>
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	---	2.86, s
SCHH	3.10, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 15.8$ Hz	3.21, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 16.1$ Hz
SCHH	3.30, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 16.3$ Hz	3.42, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 16.1$ Hz
OCH <sub>3</sub>	3.70, s	---
ArCH	4.82, bs	5.02, bs
Cp	4.97, s	5.24, s
SCH=CH	5.76, d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz	5.93, d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz
SCH=CH	5.78, d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz	5.95, d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Mechanistisch handelt es sich bei diesen Reaktionen um 1,3-dipolare Cycloadditionen des Diazomethans mit den C=S-Doppelbindungen der Thiozimaldehyd-Komplexe **112** – **114**. Da man bei analogen freien Thiocarbonylverbindungen regiospezifisch 1,3,4-Thiadiazoline erhält<sup>[147]</sup>, ist auch bei den Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexen davon auszugehen, dass die entsprechenden Ruthenium-1,3,4-Thiadiazolin-Komplexe **118** als nicht isolierbare Zwischenprodukte entstehen. Unter Stickstoffabspaltung entstehen daraus die entsprechenden Ruthenium-Thiocarbonylylid-Komplexe **119**, die mit der C=C-Doppelbindung eine intramolekulare Ringschlussreaktion zu den 3-Aryl-2,3-dihydrothiophen-Komplexen **115** – **117** durchführen (Abbildung 128). Ruthenium-Thiiran-Komplexe werden vermutlich nicht als Intermediate gebildet<sup>[151]</sup>, da die [3+2]-Cycloadditionsreaktionen auch bei tiefen Temperaturen (-20 °C) innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen sind.

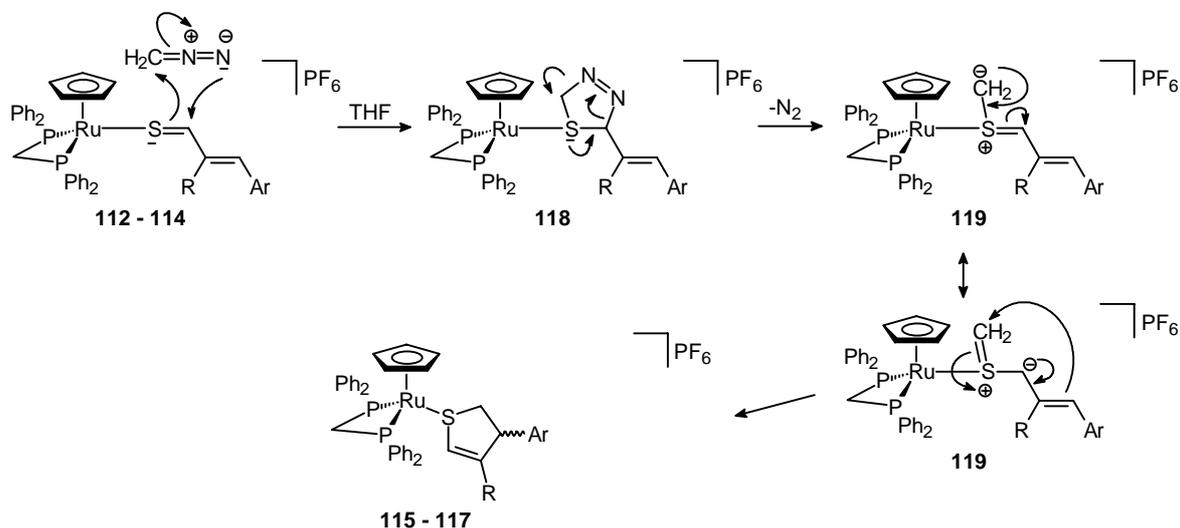
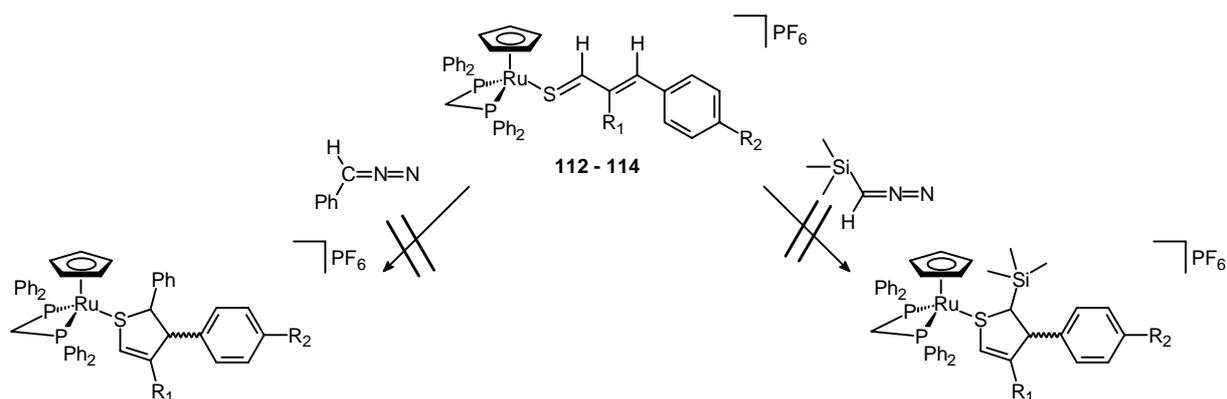


Abbildung 128: Wahrscheinlicher Mechanismus für die Bildung der Komplexe **115** - **117**

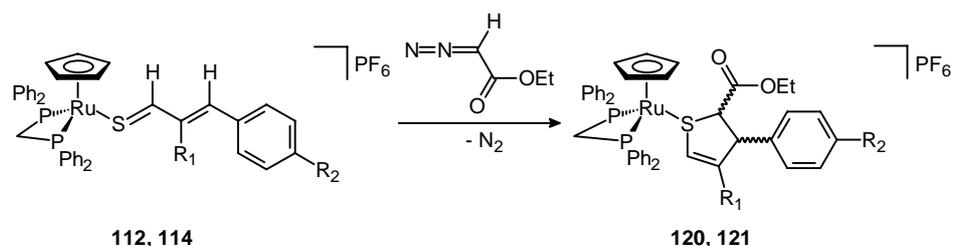
Bei der Umsetzung der Thiozimaldehyd-Komplexe **112** – **114** mit Trimethylsilyldiazomethan oder mit Phenyldiazomethan entstehen allerdings keine Cycloadditionsprodukte. Bei diesen Reaktionen ist spektroskopisch keine Thiophen-Bildung sondern nur die Zersetzung der Edukte festzustellen. Auch die Variation des Lösungsmittels (THF, Dichlormethan), die Durchführung der Reaktion bei -30 °C bzw. -78 °C oder die Zugabe einer nur äquimolaren Menge des 1,3-Dipols führt zu keinem positiven Ergebnis (Abbildung 129).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>112</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>113</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>114</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Abbildung 129: Versuch der Umsetzung der Komplexe **112** – **114** mit Phenyldiazomethan und Trimethylsilyldiazomethan

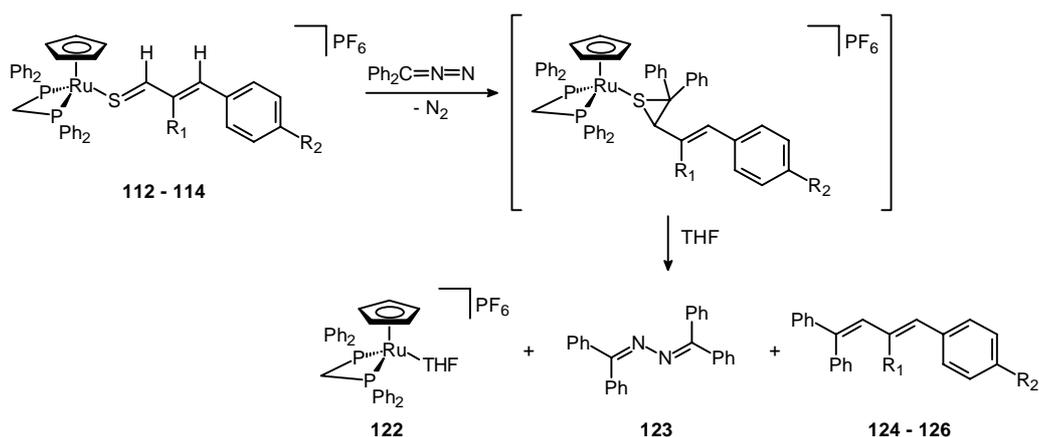
Bei der Reaktion der dppm-Komplexe **112** – **114** mit Diazoessigester entsteht nur beim *trans*- $\alpha$ -Methyl-Thiozimaldehyd-Komplex **112** und beim *para*-Dimethylamino-Thiozimaldehyd-Komplex **114** neben mehreren nicht identifizierten Zersetzungsprodukten die erwarteten Ruthenium-Thiophen-Komplexe **120** und **121** in mäßigen Ausbeuten (Abbildung 130). Der *para*-Methoxy-Thiozimaldehyd-Komplex **113** ergibt allerdings keinen Dihydrothiophen-Komplex mit Diazoessigester. Die Auswertung der spektroskopischen Daten der Komplexe **120** und **121** gestaltet sich aufgrund der vielen nicht abtrennbaren Neben- und Zersetzungsprodukten sehr schwierig. Wegen der Überlagerung vieler Signale in den eindimensionalen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgt die Charakterisierung der Verbindungen **120** und **121** teilweise durch Auswertung der eindimensionalen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und hauptsächlich mit den zweidimensionalen HH-COSY-Spektren.



Komplex	Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>112</b>	<b>120</b>	CH <sub>3</sub>	H	33%
<b>114</b>	<b>121</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	35%

Abbildung 130: Darstellung der 3-Aryl-2,3-dihydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester-Komplexe **120** – **121**

Die Thiozimaldehyd-Komplexe **112** – **114** reagieren innerhalb von 2 Tagen ebenfalls mit einem fünffachen Überschuss an Diphenyldiazomethan unter Stickstoffentwicklung und einer Farbänderung von violett bzw. blau nach gelb-orange. Bei den in THF oder Dichlormethan durchgeführten Reaktionen entstehen aber nicht die erwarteten Ruthenium-3-Aryl-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-thiophen-Komplexe oder die literaturbekannten Ruthenium-3-(2-Aryl-vinyl)-2,2-diphenyl-thiiran-Komplexe **128**<sup>[79]</sup>, sondern es kommt zu einer Zersetzung der intermediär entstandenen Ruthenium-Thiiran-Komplexe **128** zum Ruthenium-dppm-THF-Komplex **122** und zu den 1-Aryl-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl-Derivaten **124** – **126** (Abbildung 131). Bei dieser Reaktion entsteht aus Diphenyldiazomethan auch das *N,N'*-Dibenzhydryliden-hydrazin **123** als Nebenprodukt.



Komplex	Verbindung	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>112</b>	<b>124</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>113</b>	<b>125</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>114</b>	<b>126</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Abbildung 131: Darstellung der 1-Aryl-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl-Derivate **124** – **126**

Bei der Umsetzung der freien Zimtaldehyde mit Diphenyldiazomethan kommt es aber zu keiner Bildung der Verbindungen **124** – **126**. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die Reaktion von Diphenyldiazomethan mit **112** – **114** über eine ähnliche Folge verläuft wie diejenige von Phenyl Diazomethan mit Diphenylthioketon<sup>[151]</sup>. Hierbei wird zunächst bei – 100 °C unter dipolarer [3+2]-Cycloaddition ein nur bei tiefen Temperaturen stabiles 1,3,4-Thiodiazolidin gebildet, das bereits oberhalb von – 78 °C Stickstoff eliminiert. Der konrotatorische Ringschluss ergibt schließlich das Thiiran. Die Thiiranliganden **124** – **126** spalten sich aber sowohl in THF als auch in Dichlormethan unter Schwefelabspaltung vom Metall ab. Abbildung 132 veranschaulicht einen möglichen Mechanismus für die Bildung der Butadien-Derivate **124** – **126** aus den als Intermediate entstandenen Thiiran-Komplexen **128**. Über den Mechanismus der Bildung des Nebenproduktes **123** können keine genauen Angaben gemacht werden. Es ist aber bekannt, dass diese Verbindung auch bei der Reaktion von Rhodium-Diarylcaben-Komplexen mit Diphenyldiazomethan als Produkt entsteht<sup>[152]</sup>.

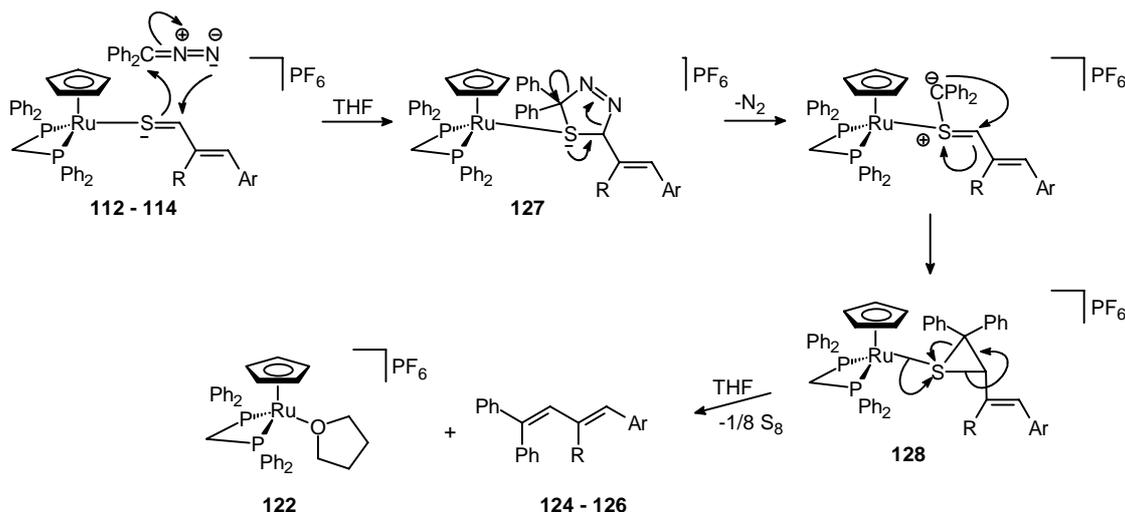


Abbildung 132: Wahrscheinlicher Mechanismus für die Bildung der Verbindungen **124** - **126**

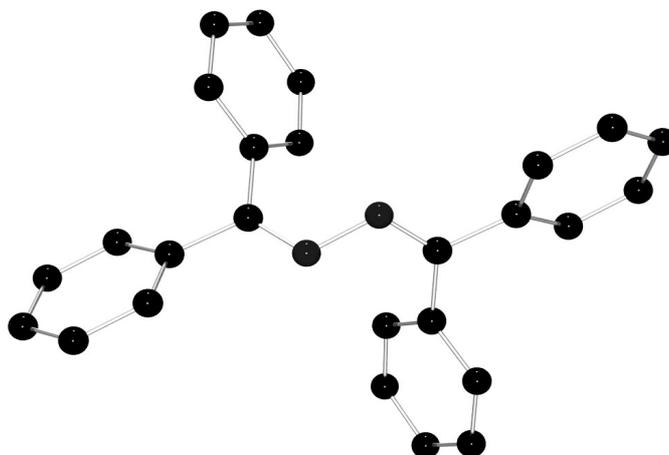
Da die Verbindung **123** nur aromatische Protonen besitzt, findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur Multipllett-Signale im aromatischen Bereich. Im Massenspektrum dieser Verbindung ist sowohl das M<sup>+</sup>-Signal als auch das M<sup>+</sup>-Ph-Signal als auch das Ph<sub>2</sub>C<sup>+</sup>-Signal zu erkennen. Die Protonen der Butadienyl-Derivate **124** – **126** erscheinen als verbreiterte d- bzw. dd-Signale im Bereich von 6.50 – 7.10 ppm. Die Kopplungskonstanten zwischen den einzelnen Protonen liegen zwischen 3.0 und 7.5 Hz. Die spektroskopischen Daten sind in der Tabelle 59 angegeben. Das Massenspektrum der Verbindung **124** zeigt das M<sup>+</sup>-Signal, das Ph<sub>2</sub>C<sup>+</sup>-Signal und das PhCHCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Signal.

Tabelle 59: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **124** - **126**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)			
	<b>124</b>	<b>125</b>	<b>126</b>
PhCHC(CH <sub>3</sub> )	1.65, s	---	---
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	---	---	2.95, s
OCH <sub>3</sub>	---	3.77, s	---
ArCH	6.61, s	6.78, d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz	6.71, d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz
Ph <sub>2</sub> C=CH	6.79, s	6.83, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz	6.72, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz
CH=CH=CH	---	7.01, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz	6.91, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz

#### 4.4.2.1 Strukturbestimmung von *N,N'*-Dibenzhydryliden-hydrazin (**123**)

Für die Diffraktometermessung geeignete klare farblose Kristalle konnten durch langsames Abkühlen einer heiß-gesättigten Pentanlösung erhalten werden. Da sich der Kristall im Laufe der Messung zersetzte, steht nur ein begrenzter Datensatz zur Verfügung, der nicht für eine befriedigende Verfeinerung ausreicht. Das vorläufige Strukturmodell von *N,N'*-Dibenzhydryliden-hydrazin (**123**), das aus diesem Grund auch nicht im Anhang aufgenommen wurde, ist in Abbildung 133 zu sehen.

Abbildung 133: Struktur von *N,N'*-Dibenzhydryliden-hydrazin (**123**)

Die Tabellen 60 – 61 sollen eine Übersicht über die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel geben, wobei die Standardabweichungen in Klammern angeführt sind.

Tabelle 60: Wichtige Bindungslängen von **123**

Bindung	Abstand [pm]	Bindung	Abstand [pm]
C(1)-C(2)	150.0(4)	C(1)-N(1)	129.2(4)
C(1)-C(8)	150.1(4)	N(1)-N(2)	140.9(5)

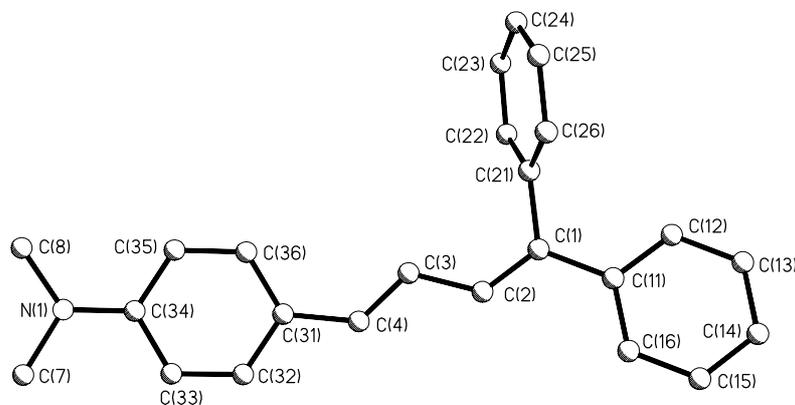
Tabelle 61: Wichtige Bindungswinkel von **123**

Eckpunkte	Winkel [°]	Eckpunkte	Winkel [°]
C(2)-C(1)-C(8)	125.6(3)	C(8)-C(1)-N(1)	116.2(3)
C(2)-C(1)-N(1)	118.2(3)	N(2)-N(1)-C(1)	115.6(3)

#### 4.4.2.2 Strukturbestimmung von [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (**126**)

Für die Diffraktometermessung geeignete klare gelbe Kristalle konnten nach der Diffusionsmethode aus Ether und Pentan erhalten werden.

Die Abbildung 134 zeigt die Struktur von [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (**126**).

Abbildung 134: Struktur von [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (**126**)

Die Tabellen 62 – 63 sollen eine Übersicht über die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel geben, wobei die Standardabweichungen in Klammern angeführt sind. Eine vollständige Auflistung aller Verbindungsparameter findet sich im Anhang.

Tabelle 62: Wichtige Bindungslängen von **126**

Bindung	Abstand [pm]	Bindung	Abstand [pm]
C(1)-C(2)	134.5(4)	C(4)-C(31)	145.5(4)
C(2)-C(3)	144.2(4)	C(1)-C(11)	147.9(4)
C(3)-C(4)	134.5(4)	C(1)-C(21)	149.6(4)

Tabelle 63: Wichtige Bindungswinkel von **126**

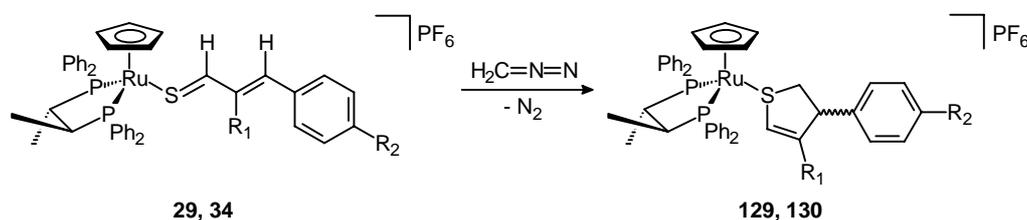
Eckpunkte	Winkel [°]	Eckpunkte	Winkel [°]
C(2)-C(1)-C(11)	121.2(3)	C(1)-C(2)-C(3)	127.9(3)
C(2)-C(1)-C(21)	121.1(3)	C(4)-C(3)-C(2)	121.5(3)
C(11)-C(1)-C(21)	117.6(2)	C(3)-C(4)-C(31)	129.8(3)

Die Verbindung [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (**126**) zeigt somit keinerlei strukturelle Anormalitäten. **126** liegt in der für Butadien-Derivate typischen *s-trans*-Konformation vor. Die C1-C2 bzw. die C3-C4-Bindung liegt mit 134.5 pm im Bereich ähnlicher sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-Doppelbindungen<sup>[153]</sup>. Die C2-C3-Bindung ist mit 144.2 pm etwas kürzer als vergleichbare sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-Einfachbindungen. Die Winkel C(1)-C(2)-C(3) bzw. C(3)-C(4)-C(31) weichen mit 127.9° und 129.8° etwas von der idealen trigonalen Geometrie ab. Hingegen kommt der C(4)-C(3)-C(2)-Winkel mit 121.5° der trigonalen Form sehr nahe.

#### 4.4.3 Umsetzungen chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazomethan

Zur Darstellung der Ruthenium-{(S,S)-Chiraphos}-3-Aryl-2,3-dihydrothiophen-Komplexe **129** und **130** werden die Thiozimaldehyd-Komplexe **29** und **34** mit einem Überschuss an etherischer Diazomethanlösung bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich bei Zugabe des Diazomethans innerhalb weniger Sekunden unter Gasentwicklung von violett nach gelb-orange. Um vollständigen Umsatz zu erhalten wird 5

Minuten weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise wie schon bei anderen Cycloadditionsreaktionen beschrieben. Man erhält die Komplexe **129** und **130** als gelbe bzw. orange Feststoffe, die als ein Gemisch zweier Diastereomere anfallen.



Komplex	Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>29</b>	<b>129</b>	CH <sub>3</sub>	H	79%
<b>34</b>	<b>130</b>	H	OCH <sub>3</sub>	78%

Abbildung 135: Darstellung der Ruthenium-{(S,S)-Chiraphos}-3-Aryl-2,3-dihydrothiophen-Komplexe **129** und **130**

In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen **129** und **130** erkennt man je ein AB-System pro gebildetem Diastereomer. Die Kopplungskonstanten dieser Verbindungen liegen mit ca. 40 Hz im Bereich typischer Ruthenium-(S,S)-Chiraphos-Thioether-Komplexe. Die Verhältnisse der beiden Isomere können durch Integration der Cp-Signale bestimmt werden.

Die beiden diastereotopen Methylenprotonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe erscheinen jeweils als Dublett. Die <sup>2</sup>J-Kopplungskonstante beträgt ca. 16 Hz und liegt somit im Bereich analoger Dihydrothiophen-Komplexe<sup>[149]</sup>. Im HH-COSY-Spektrum dieser Dublett-Signale erkennt man je eine Kopplung zum ArCH und zu den beiden vinyllischen Protonen. Das ArCH-Signal ist nur als verbreitertes Singulett zu erkennen. Hier kann ebenfalls die Kopplung nur im HH-COSY-Spektrum erkannt werden. Die Kopplung zwischen den beiden vinyllischen SCH=CH-Protonen beträgt bei beiden Diastereomeren von Komplex **130** ca. 7.0 Hz und liegt somit im Bereich ähnlicher Ruthenium-2,3-Dihydrothiophen-Komplexe<sup>[150]</sup>. Aufgrund der Ähnlichkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Daten beider Diastereomere von den Verbindungen **129** und **130** darf man annehmen, dass sie bezüglich ihrer Ringsysteme zueinander enantiomer sind. Die einzelnen spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 64 – 66 angegeben.

Tabelle 64: Charakteristische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **129** und **130**

$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ (ppm)			
Komplex	Diastereomer	Anteil	
<b>129</b>	<b>1</b>	51%	81.99, 64.25 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 41$ Hz)
	<b>2</b>	49%	81.46, 68.17 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 39$ Hz)
<b>130</b>	<b>1</b>	54%	81.76, 68.19 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 41$ Hz)
	<b>2</b>	46%	81.51, 64.48 (AB-System, $J_{\text{A-B}} = 39$ Hz)

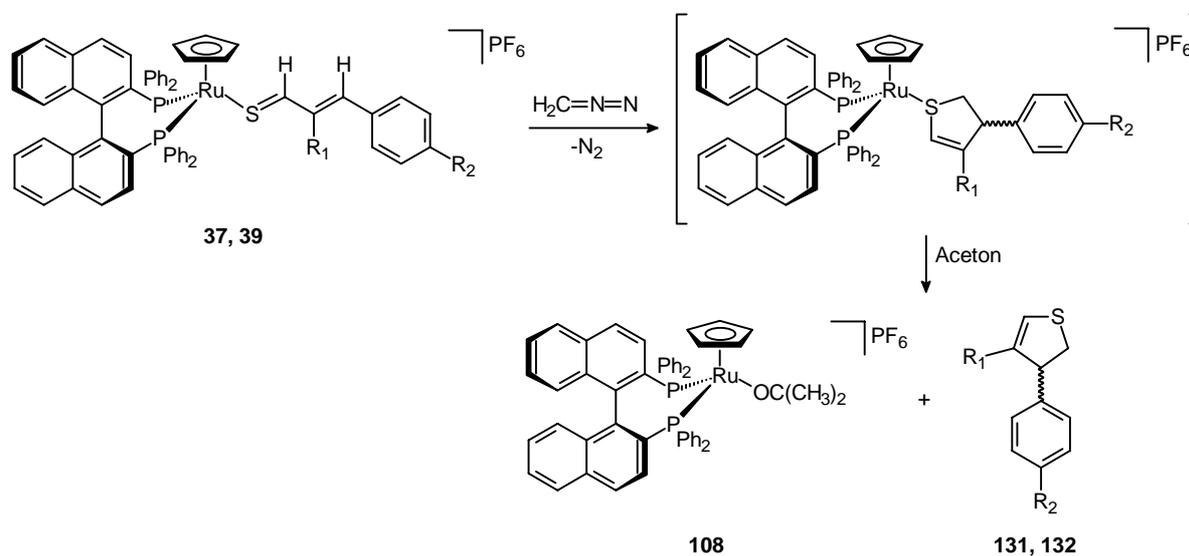
Tabelle 65: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindung **129**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
SCH=C(CH <sub>3</sub> )	1.51, s	1.45, s
SCHH	2.59, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 16.4$ Hz	2.83, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 17.0$ Hz
SCHH	3.35, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 15.8$ Hz	3.33, d, $^2J_{\text{H-H}} = 16.8$ Hz
ArCH	4.26, bs	4.81, bs
Cp	4.68, s	4.71, s
SCH=C(CH <sub>3</sub> )	5.46, bs	5.54, s

Tabelle 66: Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **130**

$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
SCHH	3.04, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 16.7$ Hz	2.63, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 18.2$ Hz
SCHH	3.34, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 16.2$ Hz	3.24, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 18.5$ Hz
OCH <sub>3</sub>	3.74, s	3.83, s
ArCH	4.57, m	5.04, bs
Cp	4.68, s	4.67, s
SCH=CH	5.69, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz	5.80, bd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz
SCH=CH	5.76, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz	5.86, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz

Da der Diastereomenüberschuss bei den [4+1]-Cycloadditionsreaktionen der (*S,S*)-Chiraphos-Komplexe **29** und **34** mit Diazomethan nur mäßig war und die (*S*)-Binap-Thiozimaldehyd-Komplexe **37** – **39** mit Norbornadien HDA-Reaktionen eingingen, wurden diese ebenfalls mit Diazomethan zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung des Komplexes **38** mit Diazomethan ergab aber nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte. Hingegen erhält man bei der Reaktion der Komplexe **37** und **39** nach 3 Stunden den Ruthenium-Aceton-Komplex **108** und die nicht koordinierten 3-Aryl-2,3-dihydro-thiophene **131** und **132**, was sich durch eine Farbänderung der violetten Lösungen nach orange zeigt. Wie schon bei der Umsetzung mit Norbornadien kommt es auch bei der Umsetzung mit Diazomethan zur spontanen Abspaltung der Thioether-Liganden, was spektroskopisch nachgewiesen werden kann.



Komplex	Cycloaddukt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
<b>37</b>	<b>131</b>	CH <sub>3</sub>	H	81%
<b>39</b>	<b>132</b>	H	OCH <sub>3</sub>	57%

Abbildung 136: Darstellung der 3-Aryl-2,3-dihydro-thiophene **131** und **132**

Die spektroskopischen Untersuchungen ergeben, dass nur ein Produkt entstanden ist. Die Zuordnung aller Protonensignale erfolgt anhand der HH-COSY-Spektren. Da die Verbindungen **131** und **132** nicht mehr an das Metallfragment gebunden sind, ist aber eine Differenzierung der entstandenen Enantiomere nicht mehr möglich, da die Enantiomere nur am Metall gebunden als Diastereomere vorliegen und somit unterscheidbar wären. Die einzelnen spektroskopischen Daten der Verbindungen **131** und **132** sind in der Tabellen 67 angegeben.

Tabelle 67: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **131** und **132**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	<b>131</b>	<b>132</b>
SCH=C(CH <sub>3</sub> )	1.82, s	---
SCHH	3.43, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 16.2$ Hz	3.48, m
OCH <sub>3</sub>	---	3.77, s
SCHH	3.92, bd, $^2J_{\text{H-H}} = 17.0$ Hz	3.48, m
ArCH	4.71, s	5.15, m
SCH=CH	---	5.70, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz
SCH=C(CH <sub>3</sub> )	5.86, bs	---
SCH=CH	---	6.13, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz

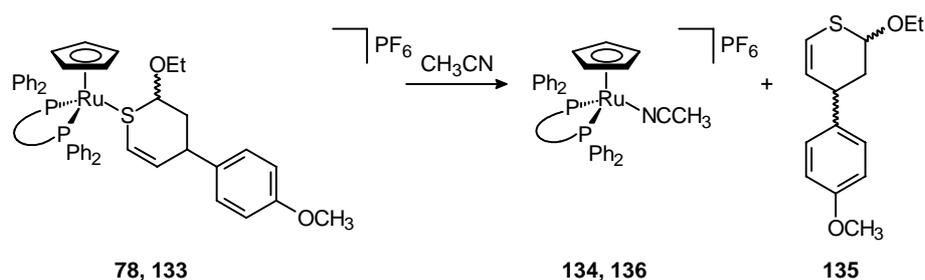
Gänzlich ohne Ergebnis blieben hingegen die Versuche, die Cp<sup>\*</sup>-Ruthenium-{(S,S)-Chiraphos}-Thiozimaldehyd-Komplexe **61** – **66** mit Diazomethan zur Reaktion zu bringen.

#### 4.5 Abspaltungsreaktionen der cyclischen Thioether

Eine bereits etablierte Methode, Thioether-Liganden von Ruthenium-Halbsandwich-Komplexen abzulösen, besteht in deren Umsetzung mit Natriumiodid in Aceton<sup>[148, 154]</sup>. Eine andere Möglichkeit ist die Umsetzung in siedendem Acetonitril<sup>[110, 155]</sup>. Sowohl die Iodo-Komplexe<sup>[154a, 156]</sup> als auch die Acetonitril-Komplexe<sup>[110]</sup> als auch die freien Thioether bereiten in ihrer Handhabung keinerlei Schwierigkeiten. Die Abspaltung mit Acetonitril wird der Abspaltung mit Natriumiodid vorgezogen, weil der entstandene freie Thioether leichter vom ionischen Acetonitril-Komplex als vom neutralen Iodo-Komplex abgetrennt werden kann.

## 4.5.1 Demetallierungsreaktionen

Setzt man den achiralen dppm-Thioether-Komplex **133**<sup>[110]</sup> und den chiralen (*S,S*)-Chiraphos-Thioether-Komplex **78** in refluxierendem Acetonitril um, so erhält man jeweils den freien Thioether 2-Ethoxy-4-(4-methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran **135** und die entsprechenden Acetonitril-Komplexe **134** und **136** (Abbildung 137). Eine Retro-Diels-Alder-Reaktion, wie bei höheren Temperaturen häufiger beobachtet, konnte hingegen nicht festgestellt werden.



P-P	Komplex	Komplex	Ausbeute
<b>dppm</b>	<b>133</b>	<b>134</b>	81%
<b>(<i>S,S</i>)-Chiraphos</b>	<b>78</b>	<b>136</b>	82%

Abbildung 137: Abspaltung des 2-Ethoxy-4-(4-methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans (**135**)

Die Reaktion kann NMR-spektroskopisch auf Vollständigkeit überprüft werden; sie ist in der Regel nach 24 Stunden abgeschlossen. Setzt man den dppm-Thioether-Komplex **133** als Edukt ein, welcher aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 75:25 besteht, so erhält man nach 24 Stunden zwei diastereomere Formen des Thiopyrans **135** im Verhältnis von 75:25. Wird der (*S,S*)-Chiraphos-Komplex **78** eingesetzt, beträgt das Verhältnis der beiden entstandenen Diastereomere 90:10. Daher ist davon auszugehen, dass die zu 53% und 37% bei der Darstellung von **78** entstandenen Diastereomere bezüglich ihres Thiopyran-Ringsystems enantiomer sind.

Die Abtrennung des 2-Ethoxy-4-(4-methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans **135** von den Acetonitril-Komplexen **134** und **136** erfolgt säulenchromatographisch mit einem Diethylether/Pentan-Gemisch. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Thiopyran nahezu quantitativ als farbloses Öl, wie dies auch für andere Thiopyrane beschrieben wird<sup>[43]</sup>. Ein Nachdunkeln des Öles wird bei längerer Lagerung unter Stickstoffatmosphäre beobachtet, was sich jedoch nicht auf die Reinheit auswirkt<sup>[157]</sup>.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Durch Aufnahme von HH-COSY-Spektren von dem Haupt- (Abbildung 138) und dem Nebenprodukt (Abbildung 139) kann eine eindeutige Zuordnung der Protonenresonanzen erfolgen.

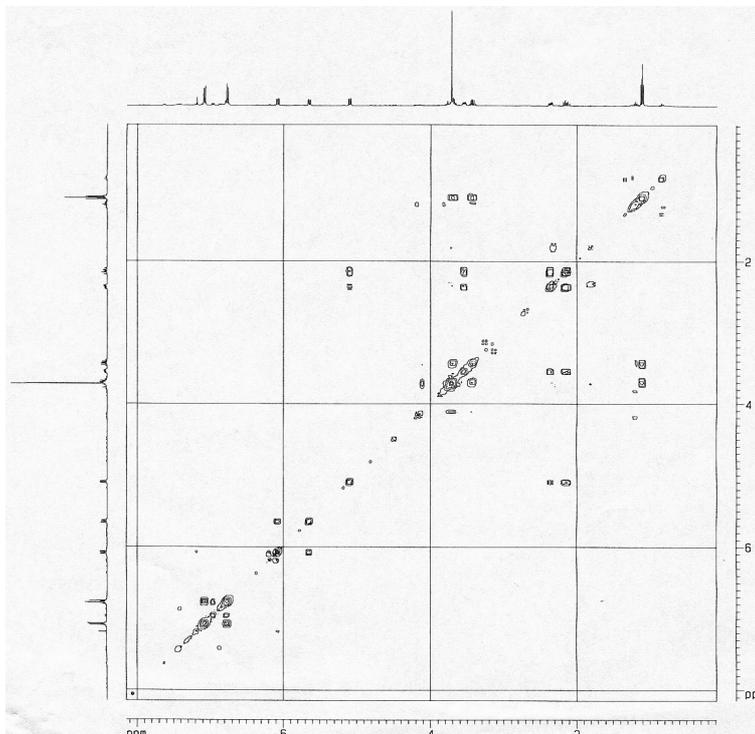


Abbildung 138: HH-COSY-Spektrum des Hauptprodukts der Verbindung **135**

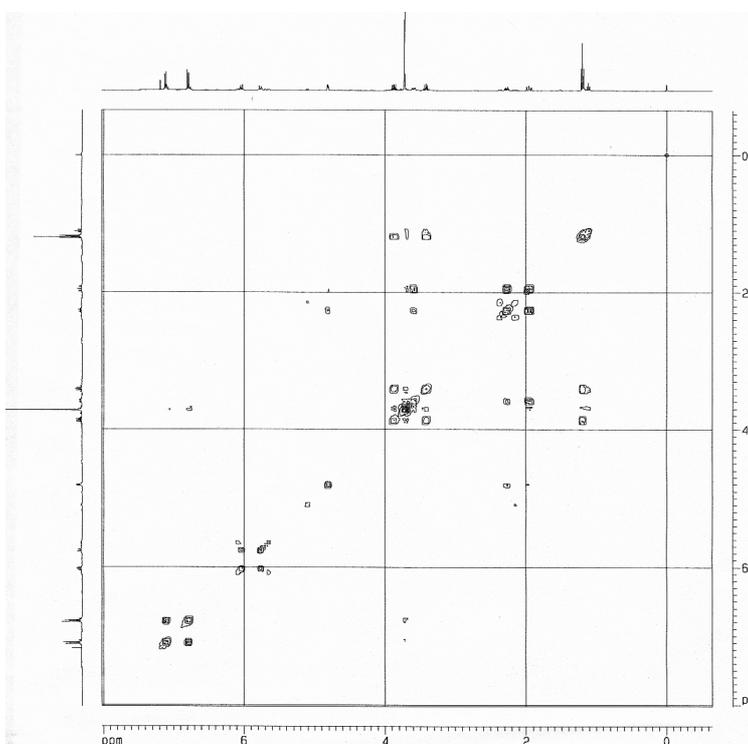


Abbildung 139: HH-COSY-Spektrum des Nebenprodukts der Verbindung **135**

Die Protonenresonanz vom SCHO-Proton kann im Vergleich zur komplexierten Spezies mit 5.15 bzw. 4.85 ppm bei bis zu 2 ppm tieferen Feldstärken detektiert werden (**78**: 2.88 ppm, **133**: 3.99 ppm). Der Wegfall des Anisotropie-Effektes der Phenylgruppen der Chelat-Liganden zeigt sich hier besonders stark. Beim SCH=CH-Proton zeigt sich ein ähnlicher Effekt, die Tieffeld-Verschiebung beträgt aber nur ca. 1 ppm. Im abgespaltenen Ring nimmt die Aryl-Gruppe die thermodynamisch günstigere äquatoriale Stellung ein. Durch HH-COSY-Messungen können dann die Positionen der anderen Protonen im Ring leicht bestimmt werden.

Das Proton H<sub>a</sub> der Verbindung **135** koppelt mit den benachbarten Methylenprotonen H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub>. Beim Hauptprodukt betragen die Kopplungen dieses dd-Signals 2.8 Hz und 9.6 Hz. Somit kann hier von einer antiperiplanaren Anordnung zwischen H<sub>a</sub> und einem der beiden Methylenprotonen ausgegangen werden<sup>[92, 114b, 114c, 141]</sup>. Daraus folgt, dass die Ethoxy-Gruppe die äquatoriale Position besetzt. Die Kopplungskonstanten des Protons H<sub>a</sub> des Nebenproduktes betragen 2.0 Hz und 4.4 Hz zu den benachbarten Methylenprotonen H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub>. Somit belegt das Proton H<sub>a</sub> des Nebenproduktes die äquatoriale Stellung und die Ethoxy-Gruppe die axiale Position (Abbildung 140).

Für das Proton H<sub>d</sub> wird bei Haupt- und Nebenprodukt ein dddd-System mit vicinalen Kopplungskonstanten von 10.2 Hz bzw. 12.2 Hz gefunden. Dies deutet auf eine antiperiplanare Stellung von H<sub>d</sub> zu einem der Methylenprotonen hin. Somit muss H<sub>d</sub> bei beiden Diastereomeren die axiale Position einnehmen, was auch das Auftreten allylischer Kopplungen von 2.0/2.2 Hz sowie vicinaler Kopplungen von 2.0/2.8 Hz mit dem vinyllischen Proton erklärt. Die Tatsache, dass eine allylische Kopplung zwischen dem  $\pi$ -System der C=C-Doppelbindung und der C-H<sub>d</sub>-Bindung zu beobachten ist, deutet auf einen Winkel ungleich 90° hin. Das freie Thiopyran **135** liegt also in den in Abbildung 140 gezeigten Konformationen vor. Da alle bisher bekannten achiralen und chiralen Ruthenium-Thioether-Komplexe mit Vinylether die Struktur **A 1** (Abbildung 86) besaßen, ist davon auszugehen, dass es bei der Abspaltung des Thiopyrans zu einer Umwandlung der Halbsessel-Konformation **A 1** in die energetisch stabilere Halbsessel-Konformation **A 2** kam (Abbildung 86). Es ist energetisch wesentlich günstiger, wenn die beiden sperrigen Substituenten die äquatoriale Position einnehmen und nicht, wie bei den Ruthenium-Thiopyran-Komplexen wegen der äquatorialen Position des Metallfragmentes in der axialen Position bleiben.

Die einzelnen spektroskopischen Daten des 2-Ethoxy-4-(4-methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans **135** sind in Tabelle 68 angegeben.

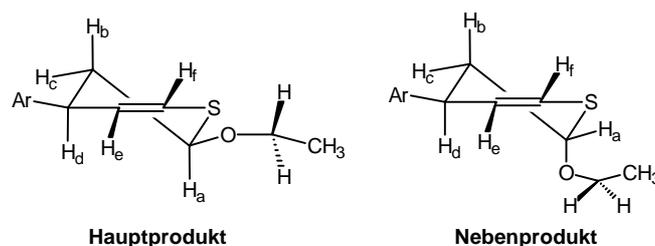


Abbildung 140: Stellung und Position der einzelnen Protonen des 2-Ethoxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans **135**

Tabelle 68: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **135**

$^1\text{H-NMR}$ $\delta$ (ppm)		
	<b>Hauptprodukt</b>	<b>Nebenprodukt</b>
$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1.15, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz	1.25, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
<b>CHH</b>	2.15, d(vt), $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz	2.01, d(vt), $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 12.2$ Hz
<b>CHH</b>	2.42, ddd, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.6$ Hz	2.32, d(vt), $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz
$\text{OCHHCH}_3$	3.50, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz	3.45, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
ArCH	3.62, dddd, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz	3.64, dddd, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 12.2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz
$\text{OCHHCH}_3$	3.73, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz	3.90, dq, $^2J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz
$\text{OCH}_3$	3.77, s	3.75, s
SCHO	5.15, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz	4.85, d(vt), $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz
SCH=CH	5.70, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.6$ Hz	5.82, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz
SCH=CH	6.13, dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz	6.08, d(vt), $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz

Das isolierte Thiopyran **135** wurde durch HPLC über chirales Säulenmaterial (Chiracel OD-H) auf seine optische Reinheit überprüft.

Das Abspaltungsprodukt des racemischen dppm-Komplexes **133** sollte eine Trennung der Enantiomere im Verhältnis 1:1 ergeben, die aber nicht leicht gelingt. Darüber hinaus zeigt sich, dass der Diastereomerenüberschuss des Hauptproduktes (de: 80%) von **135** weitgehend dem Diastereomerenüberschuss von **133** (de: 75%) entspricht. Die Retentionszeit (Laufmittel: *n*-Hexan : Isopropanol = 95:5) des Hauptproduktes (Abbildung 140) ist mit 9.42 Minuten um 30 Sekunden länger als die des Nebenproduktes mit 9.11 Minuten (Abbildung 141).

Das Abspaltungsprodukt des (*S,S*)-Chiraphos-Komplexes **78** ergibt eine Trennung der Enantiomere des Hauptproduktes (Abbildung 140) im Verhältnis 58:42, was weitgehend dem Diastereomerenverhältnis von **78** mit 59:41 entspricht (Abbildung 142). Der Unterschied zwischen den Retentionszeiten der beiden Enantiomere beträgt aber nur 10 Sekunden.

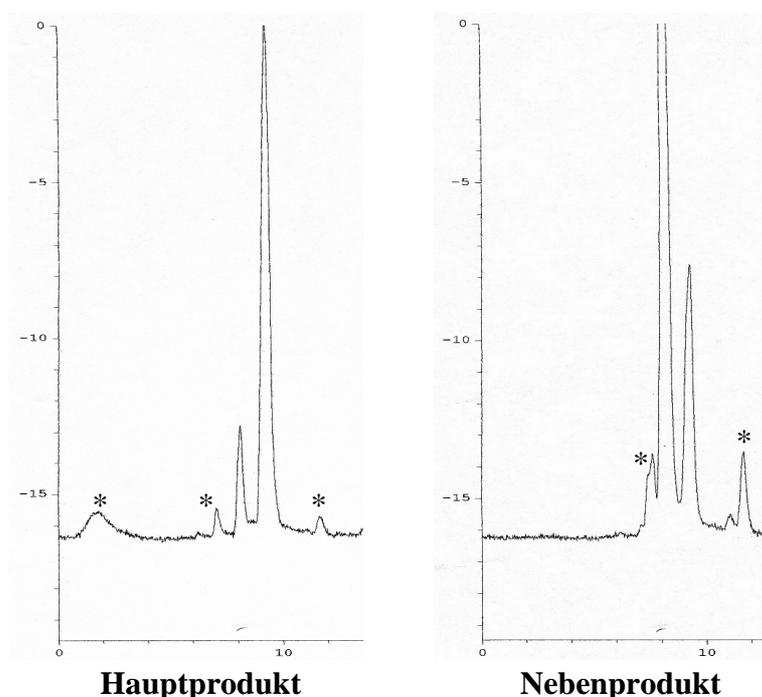
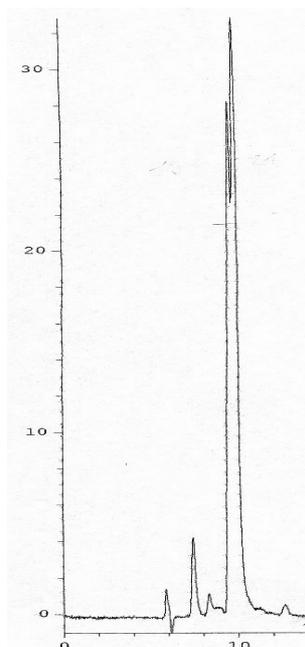


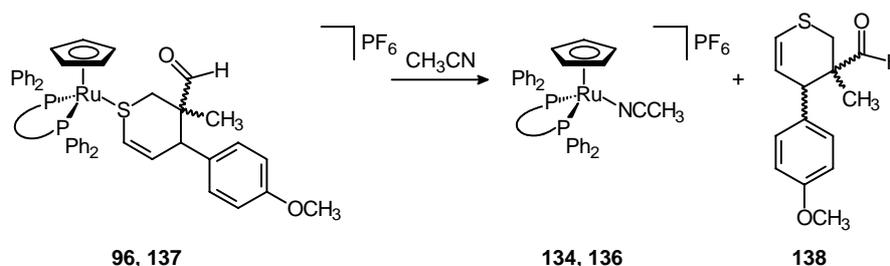
Abbildung 141: HPLC-Diagramm der beiden weitgehend getrennten Diastereomere vom Thiopyran **135** nach Abspaltung vom dppm-Komplex **133** (Die mit \* markierten Signale sind Verunreinigungen)



**Hauptprodukt**

Abbildung 142: HPLC-Diagramm der beiden Enantiomeren des Hauptproduktes vom Thiopyran **135** nach Abspaltung vom (*S,S*)-Chiraphos-Komplex **78**

Werden der dppm-Thioether-Komplex **137**<sup>[110]</sup> oder der (*S,S*)-Chiraphos-Thioether-Komplex **96** in refluxierendem Acetonitril umgesetzt, so erhält man jeweils den freie 4-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyd **138** und die entsprechenden Acetonitril-Komplexe **134** und **136** (Abbildung 143).



P-P	Komplex	Komplex	Ausbeute
<b>dppm</b>	<b>137</b>	<b>134</b>	80%
<b>(<i>S,S</i>)-Chiraphos</b>	<b>96</b>	<b>136</b>	85%

Abbildung 143: Abspaltung des 4-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyds (**138**)

Wird der dppm-Thioether-Komplex **137** als Edukt eingesetzt, welcher aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 70:30 besteht, so erhält man nach 24 Stunden zwei diastereomere Formen des Thiopyrans **138** im Verhältnis von 82:18. Wird der (*S,S*)-

Chiraphos-Komplex **96** eingesetzt, beträgt das Verhältnis der beiden entstandenen Diastereomere 89:11. Daher ist davon auszugehen, dass bei der Darstellung von **96** die Diastereomere, die zu 52% und 28% entstanden sind, bezüglich ihres Thiopyran-Ringsystems enantiomer sind. Auch die beiden Diastereomere von **96**, die zu 13% und 7% entstanden sind, haben enantiomere Ringsysteme.

Die Abtrennung des Thiopyrans **138** von den Acetonitril-Komplexen **134** und **136** erfolgt auf gleiche Weise wie beim Thiopyran **135**. Auch hier können die Protonenresonanzen von Haupt- und Nebenprodukt durch Aufnahme von HH-COSY-Spektren zugeordnet werden.

Die Protonenresonanz vom SCH-Proton kann im Vergleich zur komplexierten Spezies mit 6.31 bzw. 6.23 ppm bei bis zu 1.6 ppm tieferen Feldstärken detektiert werden (**96**: 4.73 ppm, **137**: 5.39 ppm). Bei der Methylengruppe zeigt sich ein ähnlicher Effekt; die Tieffeld-Verschiebung beträgt aber nur 1 bis 1.5 ppm. Hierfür ist der Wegfall des Anisotropie-Effektes der Phenylgruppen der Chelat-Liganden verantwortlich.

Von den Methylenprotonen  $H_a$  und  $H_b$  beider Diastereomere erscheint jeweils ein Protonensignal als Dublett mit einer geminalen Kopplung von ca. 13.2 Hz und das andere als Dublett von Dubletts mit der gleichen geminalen Kopplung und einer  $^4J$ -Kopplung von ca. 1.5 Hz zum Proton  $H_c$ . In den HH-COSY-Spektren ist aber bei keinem der entstandenen Diastereomere von **138** eine Kopplung mit  $H_c$  festzustellen. Die Kopplungskonstanten von 5.9 Hz für  $H_c$  zu den benachbarten vinylischen Protonen  $H_d$  sprechen für eine axiale Stellung von  $H_c$ . Auch das Auftreten allylischer Kopplungen zu den Protonen  $H_e$  bestätigen die axiale Position von  $H_c$ . Folglich kommen nur die beiden in Abbildung 144 gezeigten Konformere als mögliche Diastereomere in Frage. Welche Struktur das als Hauptprodukt entstandene Diastereomer hat und welche das Nebenprodukt hat, kann aus den gegebenen spektroskopischen Daten aber nicht ermittelt werden.

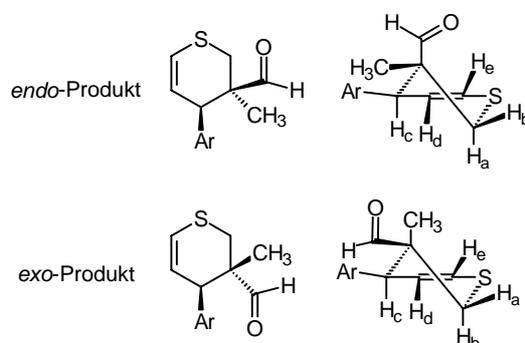


Abbildung 144: Struktur und Stellung der Protonen der beiden als Produkt entstandenen Diastereomere vom Thiopyran **138**

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Die einzelnen spektroskopischen Daten des 4-(4-Methoxy-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-3-carbaldehyds **138** sind in Tabelle 69 angegeben.

Tabelle 69: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **138**

$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm)		
	Hauptprodukt	Nebenprodukt
$\text{SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$	1.28, s	1.30, s
SCHH	2.57, dd, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz	2.57, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz
SCHH	3.05, d, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz	2.91, dd, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz
ArCH	3.65, dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz	3.65, dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz
$\text{OCH}_3$	3.74, s	3.76, s
SCH=CH	5.84, dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz	5.85, dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz
SCH=CH	6.31, ddd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz	6.23, ddd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.1$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz
CHO	9.64, s	9.60, s

Nach säulenchromatographischer Auftrennung der isolierten Thiopyrane **138** wurde jeweils das Hauptprodukt der Abspaltungsreaktionen vom dppm-Komplex **137** und vom (*S,S*)-Chiraphos-Komplex **96** mittels HPLC über chirales Säulenmaterial (Chiracel OD-H) auf seine optische Reinheit überprüft.

Das Abspaltungsprodukt des racemischen dppm-Komplexes **137** ergibt erwartungsgemäß eine Trennung der Enantiomere im Verhältnis 1:1. Die Retentionszeit (Laufmittel: *n*-Hexan : Isopropanol = 95:5) eines Enantiomers ist mit 14.35 Minuten um 64 Sekunden kürzer als die des zweiten Enantiomers mit 15.39 Minuten (Abbildung 145). Bei den beiden kleinen Signalen in Abbildung 145 handelt es sich möglicherweise um die beiden Enantiomere des zweiten Diastereomers.

Das Abspaltungsprodukt des (*S,S*)-Chiraphos-Komplexes **96** ergibt eine Trennung der Enantiomere des Hauptproduktes im Verhältnis 59:41, was weitgehend dem Diastereomerenverhältnis von **96** mit 52:28 entspricht (Abbildung 145). Der Unterschied

zwischen den Retentionszeiten der beiden Enantiomere beträgt auch hier 64 Sekunden, was eine Enantiomerentrennung ermöglichen würde.

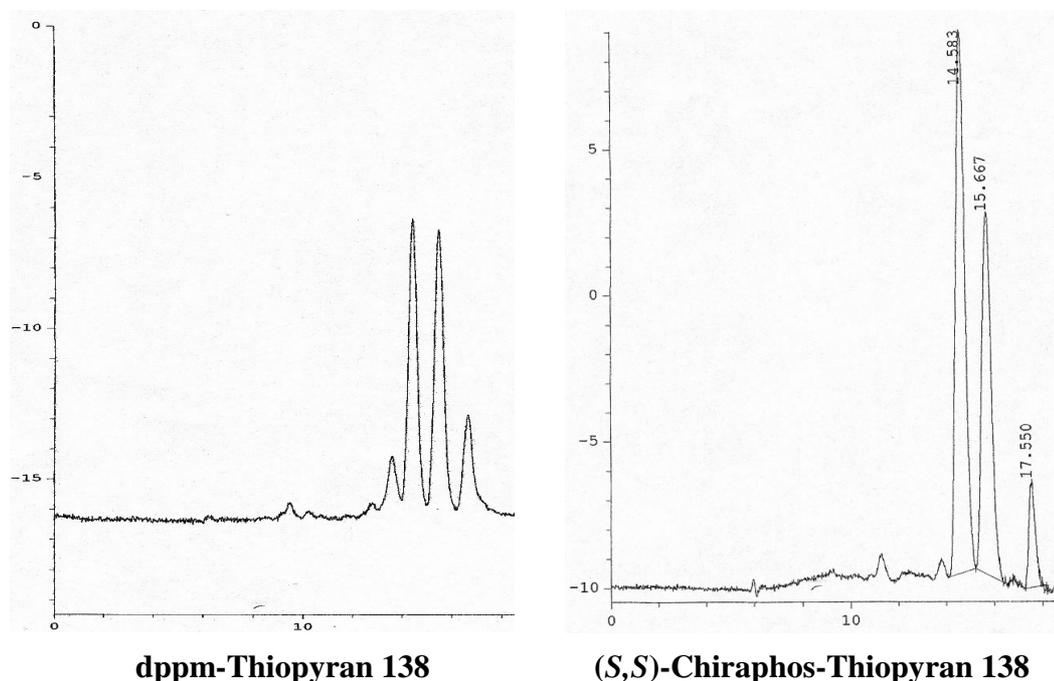


Abbildung 145: HPLC-Diagramm der beiden Enantiomere des Hauptproduktes vom Thiopyran **138** nach Abspaltung vom dppm-Komplex **137** und vom (S,S)-Chiraphos-Komplex **96**

#### 4.5.2 Syntheseyklus zur Darstellung freier Thiopyrane

Durch die quantitative Abspaltung von komplexierten Thiopyranen mit Acetonitril erhält man die Acetonitril-Komplexe **134**, **136**. Die Isolierung erfolgt nach säulenchromatographischer Abtrennung des Thiopyrans durch Eluieren der verbleibenden braunen Bande mit Dichlormethan. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die braunen Acetonitril-Komplexe **134** und **136** in Ausbeuten von 90% bzw. 95 %.

Ausgehend von den Acetonitril-Komplexen sollte es leicht möglich sein, die entsprechenden Hydrogensulfid-Komplexe  $\text{CpRu}(\text{dppm})\text{SH}$  (**2**) und  $\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  (**4**) durch Umsetzung mit einem Überschuss an Natriumhydrogensulfid zu erhalten. Eine beim  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{SH}$  beschriebene hohe Ru-SH-Bindungsenergie sollte diese Austauschreaktion fördern<sup>[158]</sup>.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden erhält man die Komplexe **2** und **4** im Ausbeuten von ca. 85%. Die Abtrennung von ionischen Nebenprodukten erfolgt säulenchromatographisch (Celitte, Kieselgel) mit Diethylether (Abbildung 146).

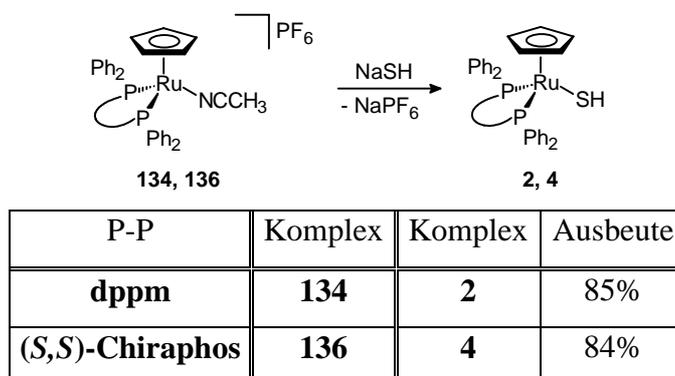


Abbildung 146: Darstellung der CpRu(P-P)SH-Komplexe **2** und **4**

Der Versuch, die Ruthenium-Thiopyran-Komplexe **78**, **96**, **133** und **137** durch direkten Umsatz mit einem Überschuss an Natriumhydrogensulfid in die Hydrogensulfid-Komplexe **2/4** und in die entsprechenden freien Thiopyrane **135** und **138** zu überführen, schlug ebenso fehl (Abbildung 147/148), wie der Versuch mit dem in unpolaren Lösungsmitteln besser löslichen PPN-SH. Bei Zugabe dieser beider Hydrogensulfid-Übertragungsreagenzien kommt es bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Sekunden zu einer Gelbfärbung der ursprünglich braunen Lösungen. Spektroskopisch kann nach entsprechender Aufarbeitung weder das freie Thiopyran noch der erwartete Hydrogensulfid-Komplex detektiert werden. Es ist statt dessen nur die Bildung von diversen Zersetzungsprodukten festzustellen.

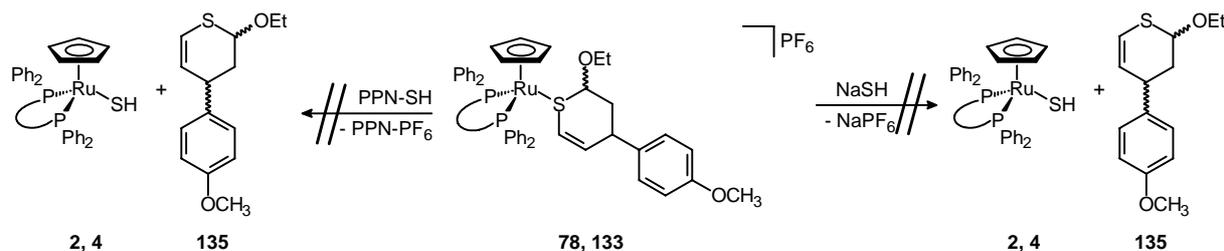


Abbildung 147: Versuch der Umsetzung der Komplexe **78**, **133** mit NaSH oder PPN-SH

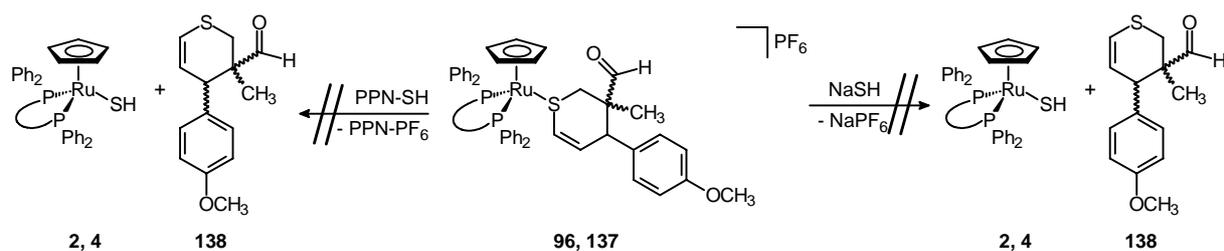


Abbildung 148: Versuch der Umsetzung der Komplexe **96**, **137** mit NaSH oder PPN-SH

Durch die Möglichkeit, die metallorganische Komponente zurückzugewinnen, lässt sich ein Übergangsmetall-vermittelter Synthesesyklus für freie Thiopyrane formulieren (Abbildung 149). Es lassen sich aus verschiedenen Zimtaldehyden, Natriumhydrogensulfid und unterschiedlichen Dienophilen Thiopyrane aufbauen. Werden achirale Ruthenium-Bisphosphan-Komplexe eingesetzt, erhält man die Thiopyrane als racemische Gemische. Bei chiralen Metall-Komplexen entstehen durch die asymmetrische Induktion der Phosphan-Liganden enantiomer angereicherte Thiopyrane. Die durchschnittlichen Ausbeuten der vier Reaktionsschritte sind in Abbildung 149 angegeben. Über alle vier Reaktionsstufen beträgt die Ausbeute normalerweise zwischen 45 und 50%.

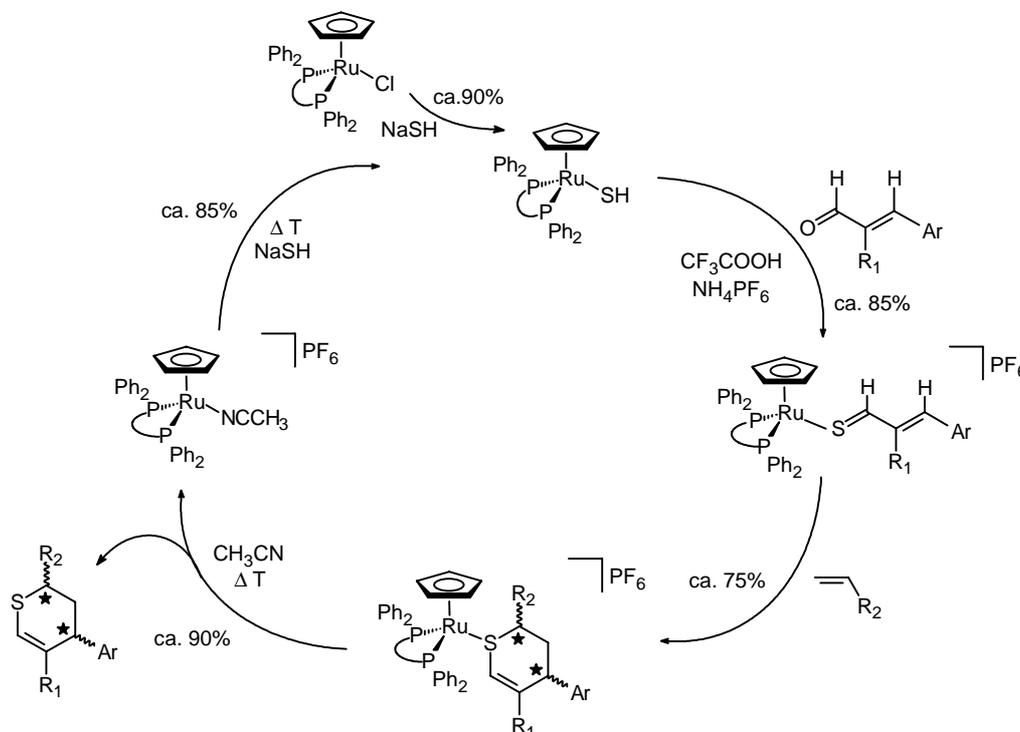


Abbildung 149: Synthesesyklus zur Darstellung freier Thiopyrane unter Zurückgewinnung der Ruthenium-Bisphosphan-Komplexe

Komplett ohne positives Ergebnis blieben hingegen die Versuche, den in Abbildung 149 gezeigten Synthesesyklus als Eintopfsynthese durchzuführen. Weder bei der Zugabe eines Dienophils zum Reaktionsgemisch aus Hydrogensulfid-Komplex und Zimtaldehyd, noch bei der Zugabe von Natriumhydrogensulfid zur Mischung aus Thiozimid-Komplex und Dienophil, konnte eine Umsetzung beobachtet werden. Es gelang bei diesen Versuchen weder durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (sauer, neutral, basisch) noch durch Variation des Lösungsmittels (THF, Dichlormethan, Aceton) noch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur zwei Syntheseschritte zu einem zusammenzufassen.

## 4.6 Versuche zur Darstellung des *para*-Dimethylamino-Thiozimtaldehydes

Seit der ersten Darstellung eines Thioformyldipyrrylmethan-Derivates während der Synthese von Chlorophyll-A ist die Synthese stabiler Thioaldehyde von großem Interesse<sup>[159]</sup>. Die möglichen Darstellungsmethoden von Thioaldehyden sind in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Die bisher bekannten freien Thiozimtaldehyde werden durch Konjugation mit einem Heteroatom in geeigneter Position stabilisiert<sup>[160]</sup>. Das Ziel der Darstellungsversuche des *para*-Dimethylamino-Thiozimtaldehydes (**140**) war die Gewinnung von zur Diffraktometermessung geeigneten Einkristallen, um diese mit der Struktur des Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexes  $[\text{CpRu}(\text{dppe})\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{PF}_6$  vergleichen zu können. Die Darstellungsversuche erfolgten ausgehend vom kommerziell erhältlichen *para*-Dimethylaminozimtaldehyd (**139**) durch Umsetzung mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-disilathian in Gegenwart der Katalysatoren  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>[51, 53]</sup>. Die spektroskopischen Untersuchungen dieser Reaktionen ergaben aber neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten nur nicht umgesetztes Edukt (Abbildung 150). Wurde als Katalysator *n*-Bu-Li eingesetzt, konnte die Entstehung des *para*-Dimethylamino-Thiozimtaldehydes ebenfalls nicht beobachtet werden<sup>[161]</sup>. Auch durch die Umsetzung von *para*-Dimethylaminozimtaldehyd mit Lawesson's Reagenz entstand der gesuchte Thiozimtaldehyd nicht. Es entstanden nur nicht identifizierte Zersetzungsprodukte.

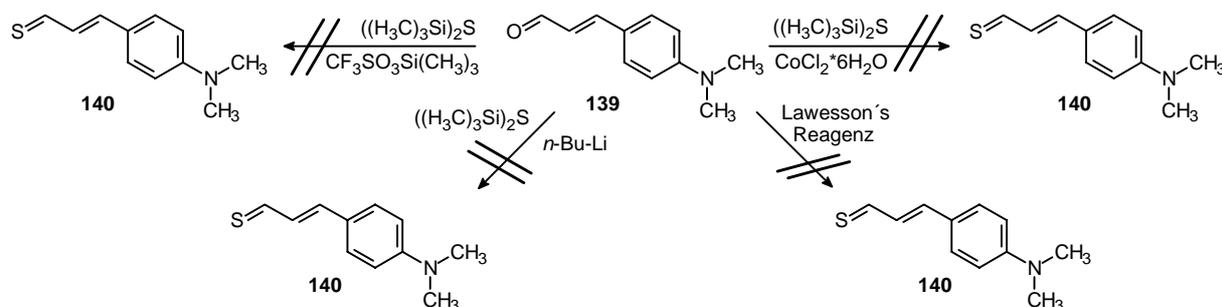


Abbildung 150: Versuche zur Darstellung des *para*-Dimethylamino-Thiozimtaldehydes (**140**)

### 4.6.1 Strukturbestimmung vom *para*-Dimethylaminozimtaldehyd (**140**)

Der *para*-Dimethylaminozimtaldehyd (**140**) ist ein kommerziell erhältliches Produkt. Für die Diffraktometermessung geeignete klare gelbe Kristalle konnten nach der Überschichtungsmethode aus Dichlormethan und Pentan erhalten werden. Die

Strukturbestimmung diente der Aufklärung des Ausmaßes der Konjugation im Molekül. Die Abbildung 151 zeigt die Struktur des *para*-Dimethylamino-Zimtaldehydes (**140**).

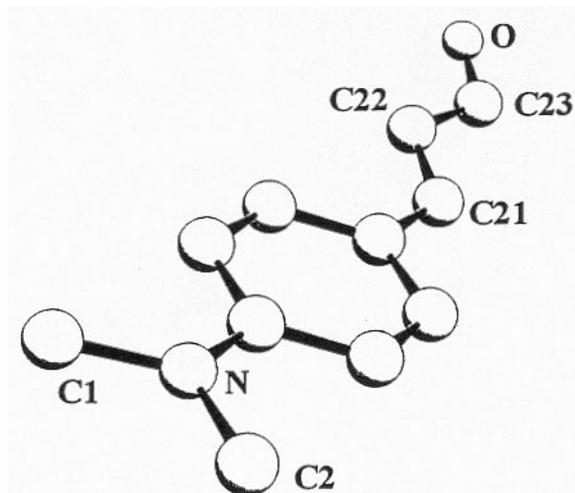


Abbildung 151: Struktur des *para*-Dimethylaminozimtaldehydes (**140**)

Die Tabelle 70 soll eine Übersicht über die wichtigsten Bindungsabstände geben, wobei die Standardabweichungen in Klammern angeführt sind. Eine vollständige Auflistung aller Verbindungsparameter findet sich im Anhang.

Tabelle 70: Wichtige Bindungslängen von **140**

Bindung	Abstand [pm]	Bindung	Abstand [pm]
C(Aren)-C(21)	144.7(2)	C(22)-C(23)	144.2(2)
C(21)-C(22)	134.1(2)	C(23)-O	121.8(2)

Der Torsionswinkel zwischen Benzolring und der Ebene, die von den Atomen C(21), C(22), C(23) und O aufgespannt wird, beträgt  $10.56 (0.24)^\circ$ , wodurch eine Konjugation über das gesamte Molekül möglich ist. Das Stickstoffatom des Dimethylamino-Substituenten weist eine  $sp^2$ -Hybridisierung auf. Dadurch liegt das Elektronenpaar als p-Orbital vor und nimmt an der Konjugation teil. Die Bindungsabstände innerhalb der Kette entsprechen aber weitgehend lokalisierten Einfach- bzw. Doppelbindungen.

## 5. Experimentalteil

### 5.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Versuche mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff (Trocknung mit Silicagel und  $P_4O_{10}$ ) durchgeführt. Schwefelwasserstoff wurde mit Calciumchlorid getrocknet. Für die säulenchromatographischen Reinigungen wurde als stationäre Phase ausschließlich Kieselgel der Firma *Merck* (Kieselgel 60, 0.063-0.200mm) verwendet.

### 5.2 Analytische Methoden

Die Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg von Herrn P. Kneis und Frau R. Schedl durchgeführt. Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte durch Differential-Thermoanalyse mit einem Thermal-Analyser TA9000 der Firma *Du Pont*. HPLC-Analysen wurden an einem Gerät der Firma *Diacel Chem. Ind.* unter Verwendung einer chiralen Säule (*Chiracel OD-H*, Länge = 25 cm, Säulendurchmesser = 0.46 cm, Fließmittel = *n*-Hexan/Isopropanol = 9/1, Fluß = 0.5 ml/min) durchgeführt.

### 5.3 Spektroskopische Methoden

Die Kernresonanzmessungen ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^{13}C$ ) wurden an den Spektrometern JNM-LA 300 der Marke *Jeol* ( $^1H$ : 300.40 MHz;  $^{31}P$ : 121.50 MHz;  $^{13}C$ : 75.45 MHz) und AMX 400 der Marke *Bruker* ( $^{13}C$ : 100.61 MHz;  $^1H$ : 400.14 MHz) bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Spektren diente  $Me_4Si$  als interner Standard, die  $^{31}P$ -Verschiebungen beziehen sich auf 85%ige  $H_3PO_4$ . Als Referenz wurden in den  $^1H$ -NMR-Spektren die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel ( $CD_2Cl_2$ : 5.32;  $D_6$ -Aceton: 2.04;  $CDCl_3$ : 7.24;  $CD_3CN$ : 1.93;  $C_6D_6$ : 7.15 ppm), in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren die Lösungsmittelsignale ( $CD_2Cl_2$ : 53.8;  $D_6$ -Aceton: 29.8;  $CDCl_3$ : 77.0;  $CD_3CN$ : 118.2;  $C_6D_6$ : 128.0 ppm) verwendet. Die  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren wurden  $^1H$ -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der  $^{13}C$ -

Signale von Methyl- und Methylengruppen ist durch DEPT-Messungen abgesichert. AB-Systeme wurden nach einer entsprechenden Formel berechnet<sup>[162]</sup>. Massenspektroskopische Untersuchungen (EI) wurden an einem *Varian CH7 MAT* oder einem *Finnigan 90 MAT Spektrometer* (Elektronenenergie 70 eV) am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich immer auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit.

## 5.4 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb 3 Å unter Stickstoff gelagert.

## 5.5 Ausgangsverbindungen

Nachfolgende Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt:

Natriumhydrogensulfid<sup>[163]</sup>

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan<sup>[164]</sup>

Bis(diphenylphosphino)methan<sup>[165]</sup>

4-Chlorzimaldehyd<sup>[166]</sup>

CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>[123]</sup>

CpRu(dppm)Cl<sup>[167]</sup>

CpRu(dppm)SH<sup>[77]</sup>

CpRu(dppe)SH<sup>[77]</sup>

bbpe<sup>[168]</sup>

Cp<sup>\*</sup>H<sup>[169]</sup>

[Cp<sup>\*</sup>RuCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>[170]</sup>

Cp<sup>\*</sup>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>[171]</sup>

Cp<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}Cl<sup>[140]</sup>

Cp<sup>\*</sup>Ru(dppm)Cl<sup>[140]</sup>

CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH<sup>[122]</sup>

CpRu(PPh<sub>3</sub>)(CO)SH<sup>[122]</sup>

Diazomethan<sup>[172]</sup>

Phenyldiazomethan<sup>[173]</sup>

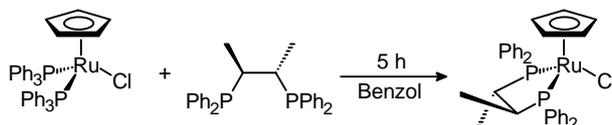
Diphenyldiazomethan<sup>[174]</sup>

Alle weiteren verwendeten Chemikalien waren handelsübliche Produkte der Firmen *Aldrich* und *Merck*.

### 5.6 Beschreibung der Versuche

#### 5.6.1 Darstellung der Bis(phosphan)-Hydrogensulfid-Komplexe

Versuch 1: Darstellung von CpRu{(S,S)-Chiraphos}Cl (**3**)



1.50 g (2.06 mmol) CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl werden mit 0.88 mg (2.06 mmol) (S,S)-Chiraphos versetzt und 5 Stunden in Benzol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung eingengt und durch Zugabe von Pentan das gelbe Produkt gefällt.

Ausbeute: 1.25 g (1.99 mmol) hellgelber Feststoff (96%).

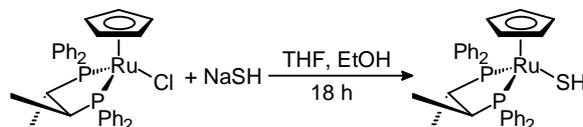
M = 628.09 g/mol

C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>ClP<sub>2</sub>Ru

NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 85.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 41 Hz), 66.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 41 Hz).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.91 – 7.03 (m, 20 H, Aryl-H), 4.27 (s, 5 H, Cp), 2.63 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.01 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 0.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 10.8 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 0.76 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.2 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 2: Darstellung von CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH (**4**)

300 mg (0.48 mmol) CpRu{(S,S)-Chiraphos}Cl werden mit 56 mg (1.00 mmol) NaSH 18 Stunden in 10 ml Ethanol und 10 ml THF unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Lösen in Benzol und Filtrieren über Celitte kann das Produkt von ebenfalls entstandenem NaCl abgetrennt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Verbindung **4** als gelbbraunen Feststoff.

Ausbeute: 290 mg (0.46 mmol) gelbbrauner Feststoff (97%).

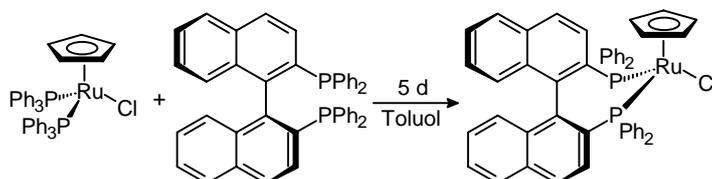
$M = 625.72 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{RuS}$

NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 88.72$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 38 \text{ Hz}$ ),  $73.86$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 38 \text{ Hz}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.67 - 7.22$  (m, 20 H, Aryl-H), 4.42 (s, 5 H, Cp), 2.94 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 1.92 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 0.90 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.8 \text{ Hz}$ , 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 0.87 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.2 \text{ Hz}$ , 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), -4.38 (t,  $^3J_{\text{H-P}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 1 H, SH).

Versuch 3: Darstellung von CpRu{(S)-Binap}Cl (**5**)

## 5. Experimentalteil

---

583 mg (0.80 mmol)  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  werden mit 500 mg (0.80 mmol) (*S*)-Binap versetzt und 5 Tage in Toluol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung eingengt und durch Zugabe von Pentan das orangefelbe Produkt gefällt. Der erhaltene Feststoff wird 5 mal mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 630 mg (0.76 mmol) orangefelber Feststoff (96%).

$M = 824.31 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{49}\text{H}_{37}\text{ClP}_2\text{Ru}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 71.60    H = 4.66    S = 3.90

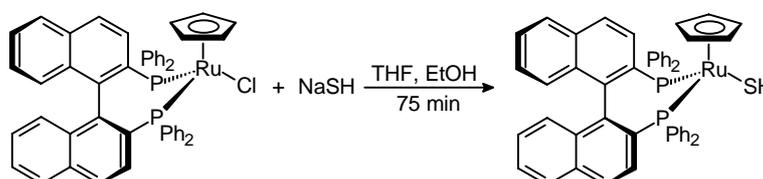
Gef.: C = 70.41    H = 5.12    S = 3.60

NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 55.44, 48.54$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 53 \text{ Hz}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.37 - 6.43$  (m, 32 H, Aryl-H), 4.32 (s, 5 H, Cp).

Versuch 4: Darstellung von  $\text{CpRu}\{(\text{S})\text{-Binap}\}\text{SH}$  (**6**)



220 mg (0.27 mmol)  $\text{CpRu}\{(\text{S})\text{-Binap}\}\text{Cl}$  werden mit 30 mg (0.54 mmol)  $\text{NaSH}$  75 Minuten in 10 ml Ethanol und 10 ml THF unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wird der Rückstand mit Dichlormethan auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule (Länge: 25 cm) aufgebracht. Die stationäre Phase wird mit 50 ml Pentan gewaschen. Danach wird mit einer Mischung aus Pentan/Diethylether bzw. mit

reinem Diethylether eine orangerote Phase eluiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man  $\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}\text{SH}$  in Form eines orangeroten Kristallpulvers.

Ausbeute: 160 mg (0.19 mmol) orangeroter Feststoff (73%).

$M = 821.92 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{RuS}$

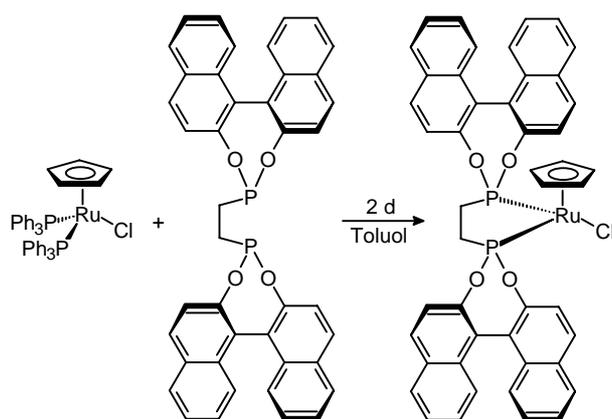
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 53.89, 42.53$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 52 \text{ Hz}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.39 - 6.43$  (m, 32 H, Aryl-H), 4.36 (s, 5 H, Cp), -4.41 (dd,  $^3J_{\text{H-P}} = 3.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 5.0 \text{ Hz}$ , 1 H, SH).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 82.6$  (s, Cp).

Versuch 5: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{bbpe})\text{Cl}$  (7)



480 mg (0.66 mmol)  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  werden mit 480 mg (0.73 mmol)  $\text{bbpe}$  2 Tage in 40 ml Toluol unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 3 beschrieben.

## 5. Experimentalteil

---

Ausbeute: 510 mg (0.59 mmol) gelber Feststoff (90%).

M = 860.25 g/mol

$C_{47}H_{33}ClO_4P_2Ru$

Zersetzungspunkt: 239 °C

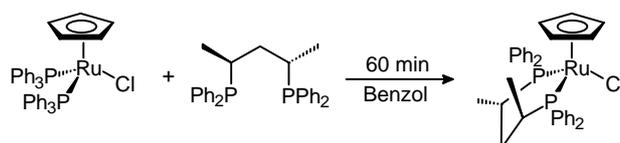
NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 247.10$  (d,  $^3J_{P-P} = 15$  Hz, bbpe),  $241.94$  (d,  $^3J_{P-P} = 15$  Hz, bbpe).

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.74 - 6.88$  (m, 24 H, Aryl-H),  $4.53$  (s, 5 H, Cp),  $2.48$  (m, 1 H,  $PC_2H_4P$ ),  $2.25$  (m, 1 H,  $PC_2H_4P$ ),  $1.83$  (m, 2 H,  $PC_2H_4P$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 84.8$  (s, Cp).

Versuch 6: Darstellung von  $CpRu\{(S,S)\text{-BDPP}\}Cl$  (**10**)



411 mg (0.57 mmol)  $CpRu(PPh_3)_2Cl$  werden mit 280 mg (0.68 mmol)  $(S,S)\text{-BDPP}$  60 Minuten in 10 ml Benzol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Rohprodukt durch Filtrieren über Celitte von entstandenen Nebenprodukten abgetrennt. Danach wird das Lösungsmittel eingengt und durch Zugabe von Pentan das orange Produkt ausgefällt, welches noch mehrmals mit Pentan gewaschen wird.

Ausbeute: 320 mg (0.50 mmol) oranger Feststoff (88%).

M = 642.13 g/mol

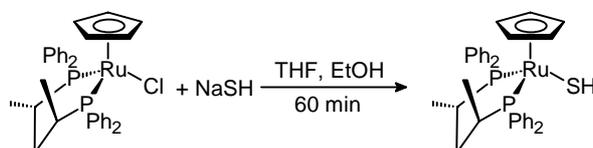
$C_{34}H_{35}ClP_2Ru$

NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.59, 41.21$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 59$  Hz).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.94 - 7.04$  (m, 20 H, Aryl-H), 4.14 (s, 5 H, Cp), 3.15 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01 – 1.73 (m, 2 H,  $\text{chirC}_{\text{a/b}}\text{H}$ ), 1.07 (m, 6 H,  $\text{chirC}_{\text{a/b}}\text{H}_3$ ).

Versuch 7 : Darstellung von  $\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-BDPP}\}\text{SH}$  (**11**)



220 mg (0.34 mmol)  $\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-BDPP}\}\text{Cl}$  werden mit 40 mg (0.72 mmol)  $\text{NaSH}$  60 Minuten in 10 ml Ethanol und 10 ml THF unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgt die Aufarbeitung des Produktes wie in Versuch 2 beschrieben.

Ausbeute: 204 mg (0.32 mmol) dunkelgelber Feststoff (93%).

$M = 639.74$  g/mol

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $60^\circ\text{C}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 63.83    H = 5.67    S = 5.01

Gef.: C = 62.57    H = 5.69    S = 5.35

NMR:

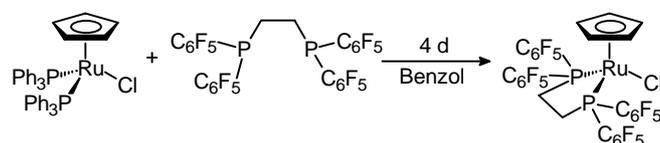
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 58.98, 47.83$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 54$  Hz).

## 5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.05 - 6.93$  (m, 20 H, Aryl-H), 4,27 (s, 5 H, Cp), 3,63 (m, 1 H, *chirC*<sub>a</sub>H), 2,87 (m, 1 H, *chirC*<sub>b</sub>H), 1,91 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1,55 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1,26 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.9$  Hz, 3 H, *chirC*<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 0,90 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.5$  Hz, 3 H, *chirC*<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), -3,59 (dd,  $^3J_{\text{H-P}} = 4.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 8.4$  Hz, 1 H, SH).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 84.3$  (s, Cp), 39,3 (vt,  $^2J_{\text{C-P}} = 7$  Hz, CH<sub>2</sub>), 34,9 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 24$  Hz, *chirC*<sub>b</sub>H), 19,0 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 7$  Hz, *chirC*<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 18,6 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 27$  Hz, *chirC*<sub>a</sub>H), 18,2 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 3$  Hz, *chirC*<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

### Versuch 8: Darstellung von CpRu(dppe-F<sub>20</sub>)Cl (**12**)



500 mg (0.69 mmol) CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl werden mit 574 mg (0.76 mmol) dppe-F<sub>20</sub> 4 Tage in 20 ml Benzol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Rohprodukt durch Filtrieren über Celitte von entstandenen Nebenprodukten abgetrennt. Das Lösungsmittel wird eingeeengt und durch Zugabe von Pentan das gelbe Produkt ausgefällt, welches noch mehrmals mit Pentan gewaschen wird, um das ebenfalls entstandene freie PPh<sub>3</sub> abzutrennen.

Ausbeute: 462 mg (0.48 mmol) gelber Feststoff (70%).

M = 959.84 g/mol

C<sub>31</sub>H<sub>9</sub>ClF<sub>20</sub>P<sub>2</sub>Ru

Zersetzungspunkt: 239 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 38.79    H = 0.95

Gef.: C = 41.36    H = 1.30

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CH-Analyse erhalten werden.

NMR:

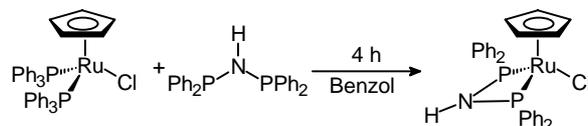
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.45$  (bs, dppe- $\text{F}_{20}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.79$  (s, 5 H, Cp), 3.12 (m, 2 H,  $\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}$ ), 2.83 (m, 2 H,  $\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 149.4$  (bs, aromat. CF), 148.5 (bs, aromat. CF), 147.7 (bs, aromat. CF), 147.0 (bs, aromat. CF), 146.2 (bs, aromat. CF), 145.4 (bs, aromat. CF), 144.3 (bs, aromat. CF), 141.7 (bs, aromat. CF), 139.5 (bs, aromat. CF), 136.9 (bs, aromat. CF), 84.5 (s, Cp), 28.4 (bs,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -129.5$  (bs, aromat. CF),  $-130.6$  (bs, aromat. CF),  $-131.5$  (d,  $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 23$  Hz, aromat. CF),  $-132.4$  (bs, aromat. CF),  $-149.0$  (t,  $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 19$  Hz, aromat. CF),  $-149.7$  (t,  $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 19$  Hz, aromat. CF),  $-150.5$  (t,  $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 23$  Hz, aromat. CF),  $-159.6$  (t,  $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 23$  Hz, aromat. CF),  $-160.5$  (t,  $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 23$  Hz, aromat. CF),  $-161.2$  (t,  $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 22$  Hz, aromat. CF).

Versuch 9: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{dppa})\text{Cl}$  (**17**)



531 mg (0.73 mmol)  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  werden mit 282 mg (0.73 mmol) dppa 4 Stunde in 10 ml Benzol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Rohprodukt durch Filtrieren über Celitte von entstandenen Nebenprodukten abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Dichlormethan gelöst und auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule aufgebracht. Die stationäre Phase wird mit 250 ml Pentan gewaschen, wobei ein gelbes nicht identifizierbares Nebenprodukt abgetrennt wird. Danach wird mit Diethylether eine orange Phase eluiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingeeengt und durch Zugabe von Pentan das orange Produkt ausgefällt.

## 5. Experimentalteil

---

Ausbeute: 395 mg (0.67 mmol) oranger Feststoff (92%).

M = 587.01 g/mol

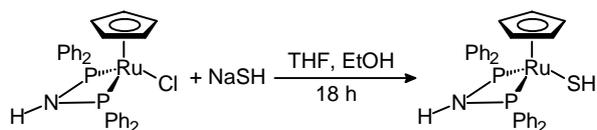
$C_{29}H_{26}ClNP_2Ru$

NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 72.04$  (s, dppa).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.63 - 7.34$  (m, 20 H, Aryl-H), 5.05 (bs, 1 H, NH), 4.14 (s, 5 H, Cp).

Versuch 10: Darstellung von  $CpRu(dppa)SH$  (**21**)



157 mg (0.27 mmol)  $CpRu(dppa)Cl$  werden mit 60 mg (1.07 mmol) NaSH 18 Stunden in 10 ml Ethanol und 10 ml THF unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgt Aufarbeitung des Produkts wie in Versuch 2 beschrieben.

Ausbeute: 139 mg (0.24 mmol) oranger Feststoff (89%).

M = 584.62 g/mol

$C_{29}H_{27}NP_2RuS$

Zersetzungspunkt. 54 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 59.58    H = 4.66    N = 2.40    S = 5.48

Gef.: C = 59.55    H = 5.01    N = 2.25    S = 6.19

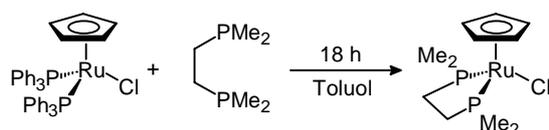
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 75.39$  (s, dppa).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.54 - 6.34$  (m, 20 H, Aryl-H), 5.21 (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 7.1$  Hz, 1 H, NH), 4.60 (s, 5 H, Cp), -4.03 (t,  $^3J_{\text{H-P}} = 8.3$  Hz, 1 H, SH).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.5$  (s, Cp).

Versuch 11: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{dmpe})\text{Cl}$  (**22**)



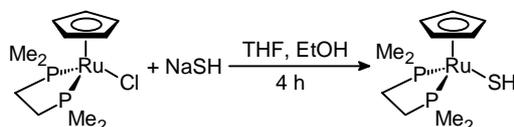
500 mg (0.69 mmol)  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  werden mit 145  $\mu\text{l}$  (0.87 mmol) dmpe, wie in Literaturstelle [133] beschrieben, versetzt und 18 Stunden in 40 ml Toluol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel eingeeengt und durch Zugabe von Pentan das gelbe Produkt gefällt, welches zur Abtrennung von ebenfalls entstandenem  $\text{PPh}_3$  noch dreimal mit 20 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 170 mg (0.48 mmol) hellgelber Feststoff (70%).

$M = 351.76$  g/mol

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ClP}_2\text{Ru}$

Versuch 12: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{dmpe})\text{SH}$  (**23**)



## 5. Experimentalteil

---

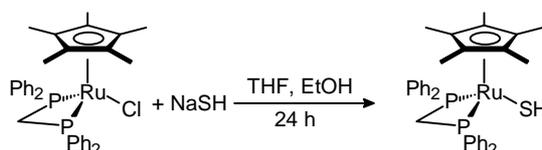
170 mg (0.48 mmol) CpRu(dmpc)Cl werden, wie in Literaturstelle [134] beschrieben, mit 70 mg (1.24 mmol) NaSH 4 Stunden in 10 ml Ethanol und 15 ml THF unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgt Aufarbeitung des Produkts wie in Versuch 2 beschrieben.

Ausbeute: 85 mg (0.24 mmol) gelber Feststoff (51%).

M = 349.38 g/mol

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>P<sub>2</sub>RuS

Versuch 13: Darstellung von Cp<sup>\*</sup>Ru(dppm)SH (**27**)



400 mg (0.61 mmol) Cp<sup>\*</sup>Ru(dppm)Cl werden mit 150 mg (2.67 mmol) NaSH wie in Versuch 2 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 334 mg (0.51 mmol) gelber Feststoff (83%).

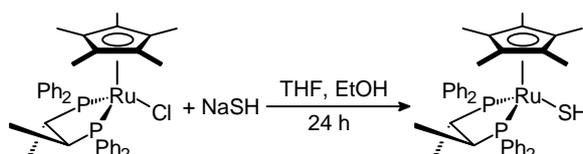
M = 653.77 g/mol

C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>RuS

NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 12.87 (s, dppm).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.48 – 6.88 (m, 20 H, Aryl-H), 4.60 (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>), 4.41 (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>), 1.83 (vt, <sup>4</sup>J<sub>H-P</sub> = 2.0 Hz, 15 H, Cp<sup>\*</sup>), -3.33 (vt, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.5 Hz, 1 H, SH).

Versuch 14: Darstellung von Cp\*Ru{(S,S)-Chiraphos}SH (**28**)

220 mg (0.32 mmol) Cp\*Ru{(S,S)-Chiraphos}Cl werden mit 62 mg (1.10 mmol) NaSH 24 Stunden in 10 ml Ethanol und 10 ml THF refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über Celitte filtriert, um überschüssiges NaSH und ebenfalls entstandenes NaCl abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Verbindung **26** als gelben Feststoff.

Ausbeute: 150 mg (0.22 mmol) gelber Feststoff (69%).

M = 695.85 g/mol

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>P<sub>2</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 75°C

CH-Analyse:

Ber.: C = 65.59    H = 6.37    S = 4.61

Gef.: C = 65.35    H = 6.43    S = 4.43

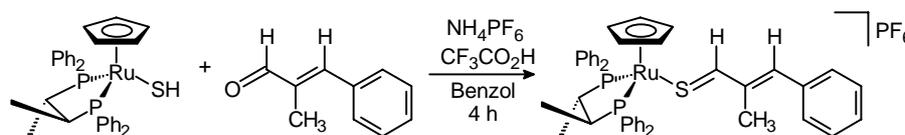
NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 85.97, 80.35 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 27 Hz).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.91 - 6.97$  (m, 20 H, Aryl-H), 3.35 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 1.87 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 1.47 (s, 15 H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.06 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.6$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.96 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), -4.82 (t,  $^3J_{\text{H-P}} = 7.7$  Hz, 1 H, SH).

### 5.6.2 Darstellung der Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe

Versuch 15: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  (**29**)



195 mg (0.30 mmol)  $\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  werden mit 439 mg (3.00 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimtaldehyd, 67 mg (0.41 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure in 10 ml Benzol 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der entstandene Feststoff wird in Aceton gelöst und über Celitte filtriert. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 25 cm Säulenlänge, Laufmittel Dichlormethan/Aceton 20:1). Aus dem eingengten Eluat wird mit Diethylether und Pentan das violette Produkt ausgefällt.

Ausbeute: 205 mg (0.23 mmol) violettes feinkristallines Pulver (78%)

$M = 889.86$  g/mol

$\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 102 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.39    H = 4.82    S = 3.56

Gef.: C = 57.15    H = 4.70    S = 3.26

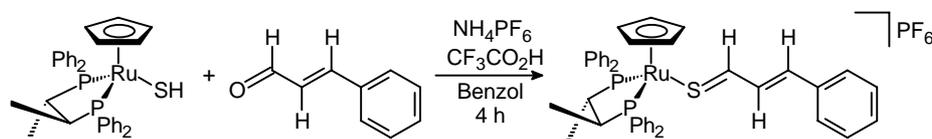
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 85.30, 77.22$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 37$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 9.13$  (s, 1 H, SCH),  $7.67 - 7.03$  (m, 25 H, Aryl-H),  $6.71$  (s, 1 H, ArCH),  $4.81$  (s, 5 H, Cp),  $2.52$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.08$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $1.81$  (s, 3 H, SCHC(CH<sub>3</sub>)),  $1.18$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.2$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.99$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 217.4$  (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, SCH),  $146.0$  (s, PhCH),  $85.2$  (s, Cp),  $44.2$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $36.5$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $15.6$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $13.2$  (s, SCHC(CH<sub>3</sub>)),  $13.0$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 6$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Versuch 16: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  (**30**)



300 mg (0.48 mmol) CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH werden mit 400 mg (3.03 mmol) Zimtaldehyd, 100 mg (0.61 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 365 mg (0.41 mmol) rotbraunes feinkristallines Pulver (86%)

$M = 885.83$  g/mol

$\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $150$  °C

CH-Analyse:

## 5. Experimentalteil

Ber.: C = 56.95 H = 4.67 S = 3.62

Gef.: C = 55.83 H = 5.15 S = 3.40

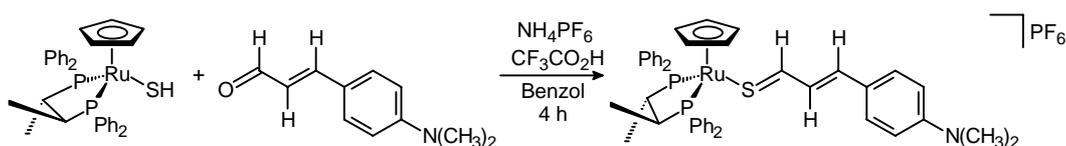
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 84.91, 77.51$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 37$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.11$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.5$  Hz, 1 H, SCH),  $7.63 - 7.19$  (m, 25 H, Aryl-H),  $6.97$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz, 1 H, ArCH),  $6.60$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.5$  Hz, 1 H, SCHCH),  $4.82$  (s, 5 H, Cp),  $2.63$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.14$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $1.24$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $1.01$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.5$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 211.0$  (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, SCH),  $135.1$  (s, PhCH),  $128.3$  (s, SCHCH),  $85.6$  (s, Cp),  $44.7$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $36.3$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $15.7$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $13.1$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Versuch 17: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  (**31**)



380 mg (0.61 mmol) CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH werden mit 600 mg (3.42 mmol) *p*-Dimethylaminozimtaldehyd, 150 mg (0.92 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 390 mg (0.42 mmol) blaues feinkristallines Pulver (69%)

M = 928.90 g/mol

$C_{44}H_{46}F_6NP_3RuS$

Zersetzungspunkt: 206 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 56.89    H = 4.99    N = 1.51    S = 3.45

Gef.: C = 56.98    H = 4.98    N = 1.51    S = 3.46

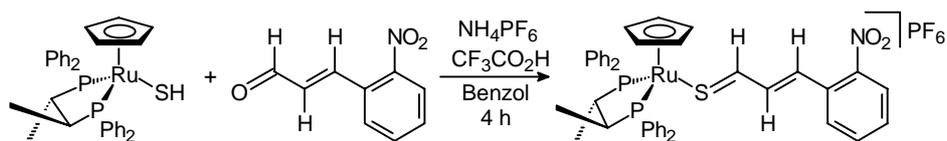
NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 85.65, 75.17$  (AB-System,  $J_{A-B} = 36$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $-40^\circ C$ ):  $\delta = 8.45$  (d,  $^3J_{H-H} = 11.9$  Hz, 1 H, SCH),  $7.83 - 7.08$  (m, 24 H, Aryl-H),  $6.89$  (dd,  $^3J_{H-H} = 11.9$  Hz,  $^3J_{H-H} = 14.7$  Hz, 1 H, SCHCH),  $6.42$  (d,  $^3J_{H-H} = 14.7$  Hz, 1 H, ArCH),  $4.67$  (s, 5 H, Cp),  $3.05$  (s, 6 H,  $N(CH_3)_2$ ),  $2.23$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $1.95$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $1.01$  (dd,  $^3J_{H-H} = 6.3$  Hz,  $^3J_{H-P} = 12.1$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.90$  (dd,  $^3J_{H-H} = 7.0$  Hz,  $^3J_{H-P} = 12.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 213.0$  (t,  $^3J_{C-P} = 5$  Hz, SCH),  $134.4$  (s, PhCH),  $122.3$  (s, SCHCH),  $84.7$  (s, Cp),  $41.3$  (dd,  $^2J_{C-P} = 16$  Hz,  $^1J_{C-P} = 30$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $40.4$  (s,  $N(CH_3)_2$ ),  $38.0$  (dd,  $^2J_{C-P} = 16$  Hz,  $^1J_{C-P} = 31$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $15.3$  (dd,  $^3J_{C-P} = 3$  Hz,  $^3J_{C-P} = 16$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $13.9$  (dd,  $^3J_{C-P} = 4$  Hz,  $^2J_{C-P} = 16$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Versuch 18: Darstellung  $CpRu\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(SCHC_2H_2C_6H_4NO_2)]PF_6$  (**32**)



240 mg (0.38 mmol)  $CpRu\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}SH$  werden mit 300 mg (1.7 mmol) *o*-Nitrozimtaldehyd, 80 mg (0.49 mmol)  $NH_4PF_6$  und 5  $\mu$ l (40  $\mu$ mol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 230 mg (0.25 mmol) violetter feinkristallines Pulver (64%)

M = 930.81 g/mol

$C_{42}H_{40}F_6NO_2P_3RuS$

Zersetzungspunkt: 123 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 54.19    H = 4.33    N = 1.50    S = 3.44

Gef.: C = 55.75    H = 4.74    N = 0.85    S = 3.80

Aufgrund von nicht abtrennbaren Zersetzungsprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden.

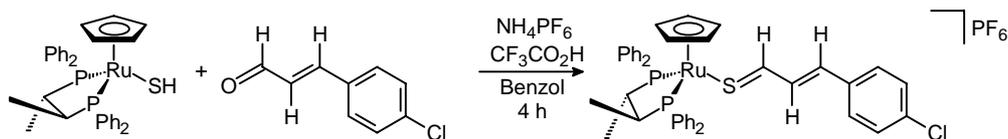
NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 84.87, 78.75 (AB-System,  $J_{A-B}$  = 37 Hz), 144.1 (sept,  $^1J_{P-F}$  = 720 Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 9.07 (d,  $^3J_{H-H}$  = 10.4 Hz, 1 H, SCH), 7.91 – 7.00 (m, 24 H, Aryl-H), 7.05 (d,  $^3J_{H-H}$  = 14.2 Hz, 1 H, ArCH), 6.52 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 13.9 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 11.2 Hz, 1 H, SCHCH), 5.01 (s, 5 H, Cp), 2.71 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.30 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 1.22 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 6.8 Hz,  $^3J_{H-P}$  = 11.8 Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 0.99 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 6.2 Hz,  $^2J_{H-H}$  = 12.3 Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 207.2 (t,  $^3J_{C-P}$  = 5 Hz, SCH), 139.2 (s, ArCH), 126.1 (s, SCHCH), 87.7 (s, Cp).

Versuch 19: Darstellung von  $[CpRu\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(SC_3H_3C_6H_4Cl)]PF_6$  (**33**)



160 mg (0.26 mmol) CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH werden mit 500 mg (3.00 mmol) *p*-Chlorzimaldehyd, 60 mg (0.37 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5 µl (40 µmol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 150 mg (0.16 mmol) violettes feinkristallines Pulver (64%)

M = 920.28 g/mol

C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>ClF<sub>6</sub>P<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 153 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 54.82    H = 4.38    S = 3.48

Gef.: C = 55.10    H = 4.63    S = 3.48

NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 84.95, 77.94 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 37 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

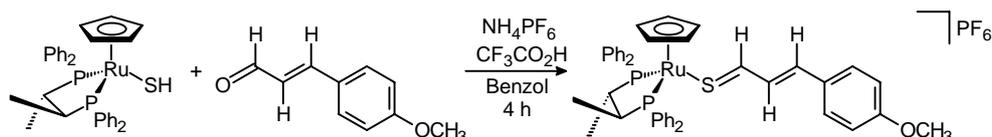
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.5 Hz, 1 H, SCH), 7.61 – 7.20 (m, 24 H, Aryl-H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.3 Hz, 1 H, ArCH), 6.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.1 Hz, 1 H, SCHCH), 4.84 (s, 5 H, Cp), 2.68 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.13 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 1.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.8 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 1.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.4 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 210.1 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, SCH), 142.2 (s, PhCH), 85.8 (s, Cp), 45.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 18 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 30 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 36.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 31 Hz,

## 5. Experimentalteil

*chirC<sub>b</sub>H*), 14.6 (dd,  $^3J_{C-P} = 5$  Hz,  $^2J_{C-P} = 16$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 12.9 (dd,  $^3J_{C-P} = 6$  Hz,  $^2J_{C-P} = 19$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

### Versuch 20: Darstellung von [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**34**)



80 mg (0.12 mmol) CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH werden mit 320 mg (2.00 mmol) *p*-Methoxyzimtaldehyd, 28 mg (0.17 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5  $\mu$ l (40  $\mu$ mol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 86 mg (0.094 mmol) violettes feinkristallines Pulver (78%)

M = 915.86 g/mol

C<sub>43</sub>H<sub>43</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 76 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 56.39    H = 4.73    S = 3.50

Gef.: C = 55.91    H = 4.80    S = 3.40

NMR:

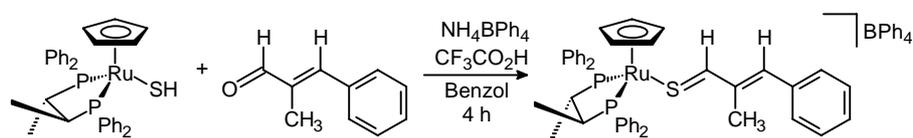
$^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 85.30, 77.02$  (AB-System,  $J_{A-B} = 38$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.04$  (d,  $^3J_{H-H} = 11.7$  Hz, 1 H, SCH), 7.61 – 7.21 (m, 24 H, Aryl-H), 6.93 (d,  $^3J_{H-H} = 15.1$  Hz, 1 H, ArCH), 6.59 (dd,  $^3J_{H-H} = 11.9$  Hz,  $^3J_{H-H} = 15.3$  Hz, 1

H, SCHCH), 4.77 (s, 5 H, Cp), 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.55 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.10 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 1.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.5 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 0.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.3 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 213.1 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, SCH), 146.4 (s, PhCH), 115.7 (s, SCHCH), 86.0 (s, Cp), 56.3 (s, OCH<sub>3</sub>), 44.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 18 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 30 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 35.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 31 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 15.3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 13.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 19 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 21: Darstellung von [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]BPh<sub>4</sub> (**35**)



245 mg (0.37 mmol) CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH werden mit 305 mg (2.08 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimtaldehyd, 170 mg (0.50 mmol) NH<sub>4</sub>BPh<sub>4</sub> und 5  $\mu$ l (40  $\mu$ mol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, umgesetzt.

Ausbeute: 255 mg (0.24 mmol) violette feinkristallines Pulver (64%)

M = 1074.13 g/mol

C<sub>67</sub>H<sub>63</sub>BP<sub>2</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 81 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 74.92    H = 5.91    S = 2.99

Gef.: C = 73.79    H = 6.15    S = 2.51

NMR:

## 5. Experimentalteil

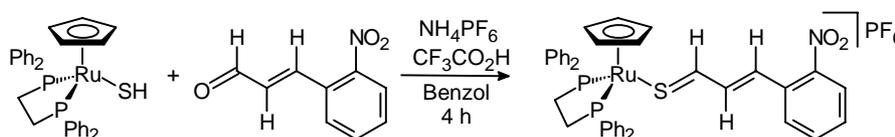
---

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 85.36, 77.52$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 37$  Hz).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 9.50$  (s, 1 H, SCH), 7.94 – 6.73 (m, 45 H, Aryl-H), 6.71 (s, 1 H, ArCH), 5.08 (s, 5 H, Cp), 2.81 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.31 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 1.85 (s, 3 H, SCHC(CH<sub>3</sub>)), 1.27 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.1$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 1.00 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 217.4$  (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, SCH), 146.0 (s, PhCH), 85.2 (s, Cp), 44.2 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 36.5 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 15.6 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 13.2 (s, SCHC(CH<sub>3</sub>)), 13.0 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 6$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Versuch 22: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$  (**36**)



190 mg (0.31 mmol) CpRu(dppe)SH werden mit 400 mg (2.26 mmol) *o*-Nitrozimtaldehyd, 100 mg (0.61 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 170 mg (0.19 mmol) violetter feinkristallines Pulver (60%)

$M = 902.78$  g/mol

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 136 °C

CH-Analyse:

Ber.:	C = 53.22	H = 4.02	N = 1.55	S = 3.55
Gef.:	C = 53.51	H = 4.45	N = 1.69	S = 3.08

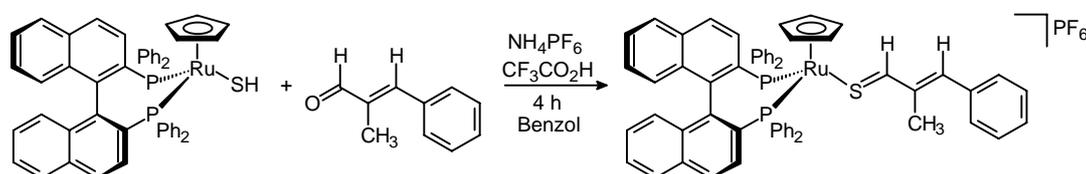
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.60$  (s, dppe),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.15$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$  Hz, 1 H, SCH),  $7.90 - 7.29$  (m, 24 H, Aryl-H),  $7.01$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.5$  Hz, 1 H, PhCH),  $6.69$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$  Hz, 1 H, SCHCH),  $5.07$  (s, 5 H, Cp),  $2.81$  (m, 4 H,  $\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 207.2$  (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 6$  Hz, SCH),  $139.8$  (s, ArCH),  $126.0$  (s, SCHCH),  $87.7$  (s, Cp),  $28.6$  (vt,  $N = 22$  Hz,  $\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}$ ).

Versuch 23: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  (**37**)



210 mg (0.26 mmol)  $\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}\text{SH}$  werden mit 300  $\mu\text{l}$  (2.05 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimaldehyd, 60 mg (0.37 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 230 mg (0.21 mmol) violetter feinkristallines Pulver (82%)

$M = 1096.07$  g/mol

$\text{C}_{59}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 196  $^\circ\text{C}$

## 5. Experimentalteil

CH-Analyse:

Ber.: C = 64.65 H = 4.32 S = 2.93

Gef.: C = 64.19 H = 4.44 S = 2.83

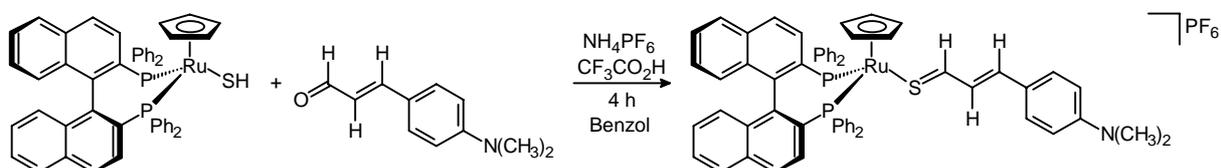
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.29, 46.30$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 45$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.62 - 6.81$  (m, 32 H, Aryl-H),  $6.82$  (s, 1 H, SCH),  $4.70$  (s, 5 H, Cp),  $4.41$  (s, 1 H, ArCH),  $1.96$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 213.1$  (s, SCH),  $144.5$  (s, PhCH),  $87.3$  (s, Cp),  $13.5$  (s,  $\text{CH}_3$ ).

Versuch 24: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  (**38**)



150 mg (0.18 mmol)  $\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}\text{SH}$  werden mit 300 mg (2.05 mmol)  $p$ -Dimethylaminocinnamaldehyd, 60 mg (0.37 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 180 mg (0.16 mmol) dunkelblaues feinkristallines Pulver (88%)

$M = 1125.11$  g/mol

$\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{NP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $189$  °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 64.05    H = 4.48    N = 1.24    S = 2.85

Gef.: C = 63.79    H = 4.89    N = 1.27    S = 2.80

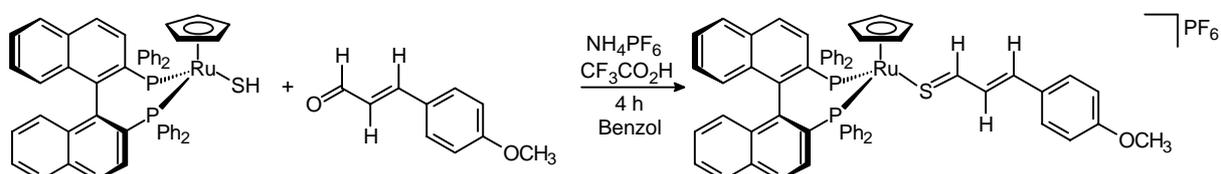
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.41, 46.69$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 47$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.53$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.8$  Hz, 1 H, SCH),  $7.62 - 6.93$  (m, 32 H, Aryl-H),  $6.81$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.1$  Hz, 1 H, SCHCH),  $4.58$  (s, 5 H, Cp),  $4.13$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$  Hz, 1 H, ArCH),  $3.05$  (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 206.8$  (s, SCH),  $146.4$  (s, PhCH),  $86.7$  (s, Cp),  $39.9$  (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

Versuch 25: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(\text{S})\text{-Binap}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  (**39**)



120 mg (0.15 mmol)  $\text{CpRu}\{(\text{S})\text{-Binap}\}\text{SH}$  werden mit 200 mg (1.25 mmol) *p*-Methoxyzimtaldehyd, 40 mg (0.24 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 151 mg (0.14 mmol) rotviolettes feinkristallines Pulver (93%)

$M = 1112.07$  g/mol

$\text{C}_{59}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{OP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 209 °C

## 5. Experimentalteil

CH-Analyse:

Ber.: C = 63.72 H = 4.26 S = 2.88

Gef.: C = 63.22 H = 4.56 S = 2.69

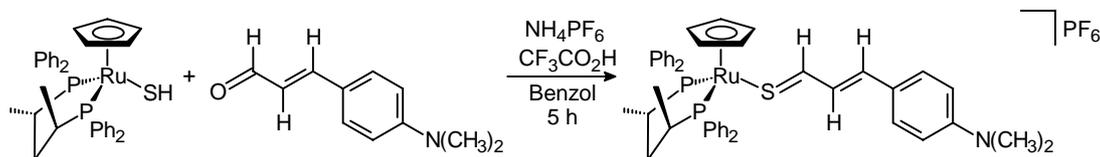
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.43, 46.46$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 45$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.62 - 6.81$  (m, 32 H, Aryl-H), 6.73 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$  Hz, 1 H, SCHCH), 6.41 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$  Hz, 1 H, SCH), 4.66 (s, 5 H, Cp), 4.31 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$  Hz, 1 H, ArCH), 3.83 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 207.6$  (s, SCH), 143.4 (s, PhCH), 114.8 (s, SCHCH), 87.3 (s, Cp), 55.4 (s,  $\text{OCH}_3$ ).

Versuch 26: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-BDPP}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  (**40**)



270 mg (0.42 mmol)  $\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-BDPP}\}\text{SH}$  werden mit 350 mg (2.00 mmol) *p*-Dimethylaminocinnamaldehyd, 75 mg (0.460 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden, umgesetzt.

Ausbeute: 284 mg (0.301 mmol) dunkelblaues feinkristallines Pulver (72%)

$M = 942.93$  g/ mol

$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{NP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 120 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.32 H = 5.13 N = 1.49 S = 3.40

Gef.: C = 57.50 H = 5.45 N = 1.61 S = 3.52

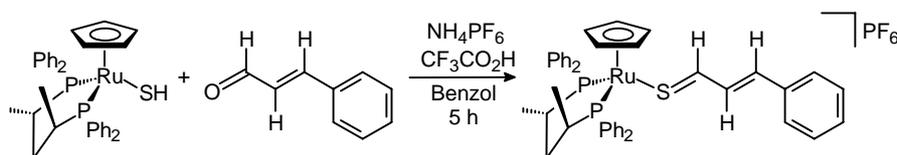
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 54.66, 43.48$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 49$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.90$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$  Hz, 1 H, SCH),  $7.79 - 7.30$  (m, 24 H, Aryl-H),  $7.31$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.0$  Hz, 1 H, SCHCH),  $6.89$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.0$  Hz, 1 H, ArCH),  $4.73$  (s, 5 H, Cp),  $3.62$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $3.11$  (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.65$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*)  $2.32$  (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.15$  (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.10$  (dd,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.98$  (dd,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.7$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 193.3$  (s, SCH),  $148.9$  (s, PhCH),  $113.4$  (s, SCHCH),  $87.2$  (s, Cp),  $40.2$  (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $38.2$  (vt,  $^2J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $34.0$  (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 24$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $21.8$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 28$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 2$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $19.2$  (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 7$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $16.7$  (s, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

Versuch 27: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  (**41**)



260 mg (0.41 mmol)  $\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}\text{SH}$  werden mit 400 mg (3.03 mmol) Zimtaldehyd, 75 mg (0.46 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden, umgesetzt.

## 5. Experimentalteil

Ausbeute: 305 mg (0.34 mmol) violette feinkristallines Pulver (84%)

M = 898.86 g/ mol

C<sub>43</sub>H<sub>43</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 138 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.39 H = 4.82 S = 3.56

Gef.: C = 57.66 H = 5.09 S = 3.58

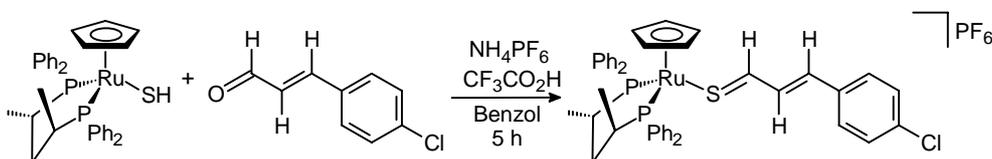
NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 54.13, 43.54 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 48 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 9.61 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, SCH), 7.78 – 7.28 (m, 25 H, Aryl-H), 7.70 (m, 1 H, SCHCH), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.5 Hz, 1 H, ArCH), 4.82 (s, 5 H, Cp), 3.67 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.63 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.36 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.16 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 15.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 0.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 217.4 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 8 Hz, SCH), 144.2 (s, PhCH), 128.5 (s, SCHCH), 88.4 (s, Cp), 38.2 (vt, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, CH<sub>2</sub>), 33.4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 2 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 22.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 19.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 16.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 2 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 28: Darstellung von [CpRu{(S,S)-BDPP}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)]PF<sub>6</sub> (**42**)



260 mg (0.41 mmol) CpRu{(S,S)-BDPP}SH werden mit 300 mg (1.80 mmol) *p*-Chlorzimaldehyd, 75 mg (0.46 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5 µl (40 µmol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden, umgesetzt.

Ausbeute: 300 mg (0.32 mmol) violettes feinkristallines Pulver (79%)

M = 934.31 g/ mol

C<sub>43</sub>H<sub>42</sub>ClF<sub>6</sub>P<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 131 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 55.28    H = 4.53    S = 3.43

Gef.: C = 55.66    H = 4.70    S = 3.66

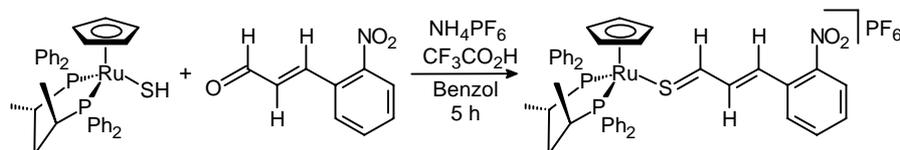
NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 54.03, 43.51 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 47 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 9.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H, SCH), 7.84 – 7.01 (m, 24 H, Aryl-H), 7.44 (m, 1 H, SCHCH), 7.14 (m, 1 H, ArCH), 4.86 (s, 5 H, Cp), 3.76 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.66 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.28 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 15.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 0.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 216.3 (vt, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, SCH), 141.6 (s, PhCH), 126.1 (s, SCHCH), 88.7 (s, Cp), 38.1 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 6 Hz, CH<sub>2</sub>), 33.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 2 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 23.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 19.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 16.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 2 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 29: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$  (**43**)



250 mg (0.39 mmol)  $\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}\text{SH}$  werden mit 350 mg (1.97 mmol) *o*-Nitrozimtaldehyd, 75 mg (0.46 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden, umgesetzt.

Ausbeute: 351 mg (0.37 mmol) violettes feinkristallines Pulver (95%)

$M = 944.86 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{NO}_2\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 131 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 54.66    H = 4.48    N = 1.48    S = 3.39

Gef.: C = 55.40    H = 4.44    N = 1.24    S = 3.43

NMR:

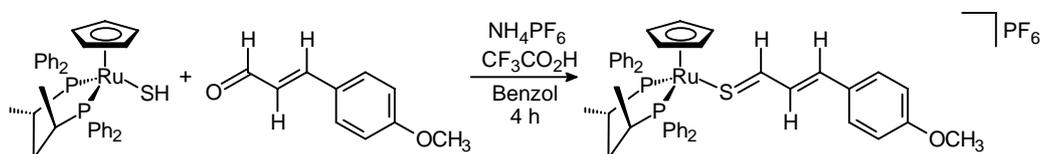
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 54.02, 43.43$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 47 \text{ Hz}$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 9.92$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH), 8.16 – 7.33 (m, 24 H, Aryl-H), 7.55 (m, 1 H, SCHCH), 7.44 (m, 1 H, ArCH), 4.91 (s, 5 H, Cp), 3.74 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.65 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.40 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (m, 1 H,

CH<sub>2</sub>), 1.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 15.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 1.00 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 216.3 (vt, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 7 Hz, SCH), 148.2 (s, PhCH), 126.5 (s, SCHCH), 89.5 (s, Cp), 38.1 (vt, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, CH<sub>2</sub>), 33.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 23.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 19.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 16.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 2 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 30: Darstellung von [CpRu{(S,S)-BDPP}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**44**)



260 mg (0.41 mmol) CpRu{(S,S)-BDPP}SH werden mit 320 mg (1.98 mmol) *p*-Methoxyzimtaldehyd, 75 mg (0.46 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5 µl (40 µmol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, umgesetzt

Ausbeute: 270 mg (0.29 mmol) violette feinkristallines Pulver (72%)

M = 929.89 g/ mol

C<sub>44</sub>H<sub>45</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 172 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 56.83    H = 4.88    S = 3.45

Gef.: C = 56.32    H = 4.79    S = 3.05

NMR:

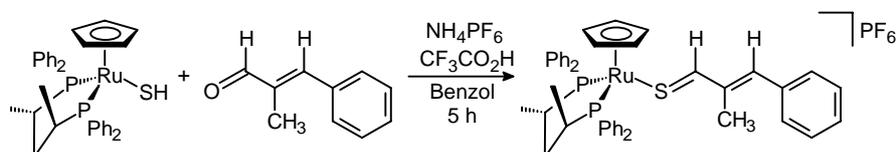
## 5. Experimentalteil

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 54.29, 43.64$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 47$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 9.40$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.6$  Hz, 1 H, SCH),  $7.79 - 7.02$  (m, 24 H, Aryl-H),  $7.49$  (m, 1 H, SCHCH),  $7.05$  (m, 1 H, ArCH),  $4.81$  (s, 5 H, Cp),  $3.89$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3.68$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.63$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $2.34$  (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.18$  (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.13$  (dd,  $^3J_{\text{H-P}} = 15.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.99$  (dd,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 217.3$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 8$  Hz, SCH),  $145.8$  (s, PhCH),  $116.0$  (s, SCHCH),  $88.0$  (s, Cp),  $56.0$  (s,  $\text{OCH}_3$ ),  $38.2$  (vt,  $^2J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $33.4$  (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $22.5$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 28$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 2$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $19.2$  (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 7$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $16.6$  (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 1$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

Versuch 31: Darstellung von  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  (**45**)



160 mg (0.25 mmol)  $\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-BDPP}\}\text{SH}$  werden mit 250 mg (1.71 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimtaldehyd, 45 mg (0.35 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, umgesetzt

Ausbeute: 205 mg (0.22 mmol) dunkelrotes feinkristallines Pulver (90%)

$M = 913.89$  g/mol

$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 128  $^\circ\text{C}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.83    H = 4.96    S = 3.51

Gef.: C = 58.18    H = 5.19    S = 3.39

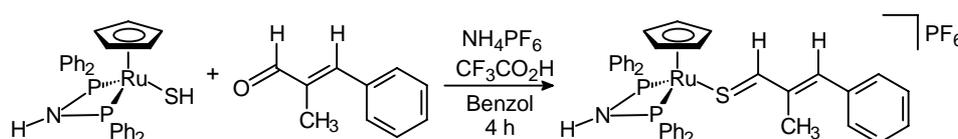
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 53.95, 43.70$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 48$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 9.76$  (s, 1 H, SCH),  $7.79 - 7.19$  (m, 25 H, Aryl-H),  $7.02$  (s, 1 H, ArCH),  $4.84$  (s, 5 H, Cp),  $3.72$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.71$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $2.39$  (s, 3 H, SCHC(CH<sub>3</sub>)),  $2.20$  (m, 2 H, CH<sub>2</sub>),  $1.16$  (dd,  $^3J_{\text{H-P}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.98$  (dd,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 221.8$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 7$  Hz, SCH),  $146.3$  (s, PhCH),  $88.2$  (vt,  $^2J_{\text{C-P}} = 2$  Hz, Cp),  $38.2$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 7$  Hz, CH<sub>2</sub>),  $33.4$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 26$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 2$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $22.3$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 28$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 3$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $19.3$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 7$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 1$  Hz *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $16.6$  (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 2$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $14.4$  (s, SCHC(CH<sub>3</sub>)).

Versuch 32: Darstellung von  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  (**46**)



200 mg (0.34 mmol)  $\text{CpRu}(\text{dppa})\text{SH}$  werden mit 230 mg (1.57 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimtaldehyd, 70 mg (0.43 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, umgesetzt.

Ausbeute: 225 mg (0.26 mmol) rotbraunes feinkristallines Pulver (77%)

$M = 858.77$  g/mol

## 5. Experimentalteil

---

$C_{39}H_{36}F_6NP_3RuS$

Zersetzungspunkt: 124 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 54.55    H = 4.23    N = 1.63    S = 3.73

Gef.: C = 54.26    H = 4.33    N = 1.62    S = 3.73

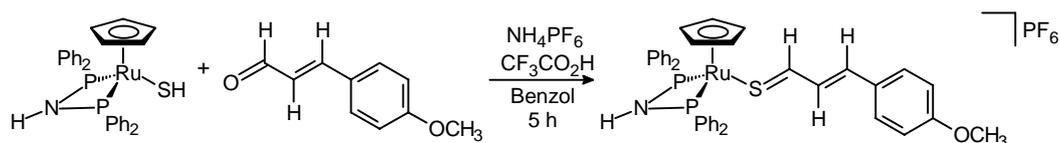
NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 72.79$  (s, dppa),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.40$  (s, 1 H, SCH),  $7.67 - 6.98$  (m, 25 H, Aryl-H),  $6.88$  (t,  $^2J_{H-P} = 5.9$  Hz, 1 H, NH),  $5.79$  (s, 1 H, ArCH),  $4.95$  (s, 5 H, Cp),  $1.91$  (s, 3 H, SCHC(CH<sub>3</sub>)).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 209.2$  (t,  $^3J_{C-P} = 6$  Hz, SCH),  $141.8$  (s, PhCH),  $84.9$  (s, Cp),  $13.2$  (s, SCHC(CH<sub>3</sub>)).

Versuch 33: Darstellung von  $[CpRu(dppa)(SCHC_2H_2C_6H_4OCH_3)]PF_6$  (**47**)



250 mg (0.43 mmol) CpRu(dppa)SH werden mit 260 mg (1.60 mmol) *p*-Methoxyzimtaldehyd, 80 mg (0.49 mmol)  $NH_4PF_6$  und 5  $\mu$ l (40  $\mu$ mol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden, umgesetzt.

Ausbeute: 310 mg (0.35 mmol) violettes feinkristallines Pulver (83%)

$M = 874.77$  g/mol

$C_{39}H_{36}F_6NOP_3RuS$

Zersetzungspunkt: 116 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 53.55 H = 4.15 N = 1.60 S = 3.67

Gef.: C = 54.38 H = 4.45 N = 1.66 S = 3.82

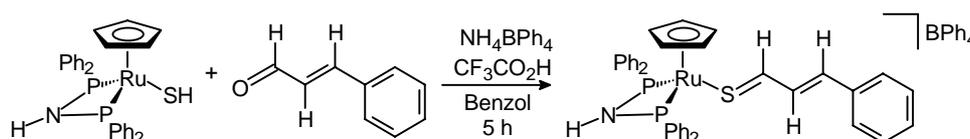
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 72.77$  (s, dppa),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.39$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$  Hz, 1 H, SCH), 7.68 – 7.19 (m, 24 H, Aryl-H), 6.83 (bs, 1 H, NH), 6.61 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.8$  Hz, 1 H, SCHCH), 5.96 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz, 1 H, ArCH), 4.95 (s, 5 H, Cp), 3.76 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 203.5$  (s, SCH), 140.4 (s, PhCH), 114.4 (s, SCHCH) 84.2 (s, Cp), 55.4 (s,  $\text{OCH}_3$ ).

Versuch 34: Darstellung von  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{BPh}_4$  (**48**)



320 mg (0.55 mmol)  $\text{CpRu}(\text{dppa})\text{SH}$  werden mit 500 mg (3.78 mmol) Zimtaldehyd, 80 mg (1.18 mmol)  $\text{NH}_4\text{BPh}_4$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden, umgesetzt.

Ausbeute: 473 mg (0.47 mmol) violettes feinkristallines Pulver (85%)

$M = 1019.01$  g/mol

$\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{BNP}_2\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 106 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 73.08    H = 5.34    N = 1.37    S = 3.15

Gef.: C = 70.19    H = 5.36    N = 1.30    S = 3.32

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CH-Analyse erhalten werden.

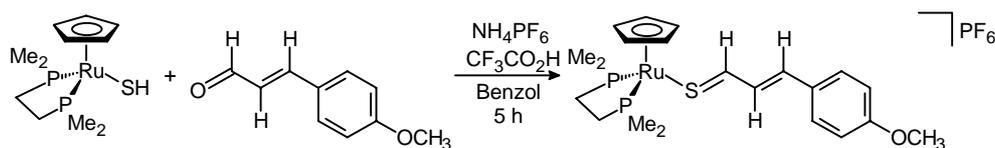
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 93.09$  (s, dppa).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.14$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$  Hz, 1 H, SCH), 7.54 – 6.80 (m, 45 H, Aryl-H), 6.70 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 12.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.1$  Hz, 1 H, SCHCH), 6.37 (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 6.6$  Hz, 1 H, NH), 5.92 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.4$  Hz, 1 H, ArCH), 4.87 (s, 5 H, Cp).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 202.3$  (s, SCH), 139.0 (s, PhCH), 121.7 (s, SCHCH) 85.3 (s, Cp).

Versuch 35: Darstellung von  $[\text{CpRu}(\text{dmpe})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  (**49**)



850 mg (2.4 mmol) CpRu(dmpe)SH werden mit 1.00 g (6.16 mmol) *p*-Methoxyimzaldehyd, 500 mg (3.06 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit 5 Stunden Reaktionsdauer umgesetzt.

Ausbeute: 900 mg (1.41 mmol) violettes feinkristallines Pulver (58%)

M = 639.52 g/mol

$C_{21}H_{31}F_6OP_3RuS$

Zersetzungspunkt: 142 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 39.44    H = 4.89    S = 5.01

Gef.: C = 39.91    H = 4.85    S = 4.91

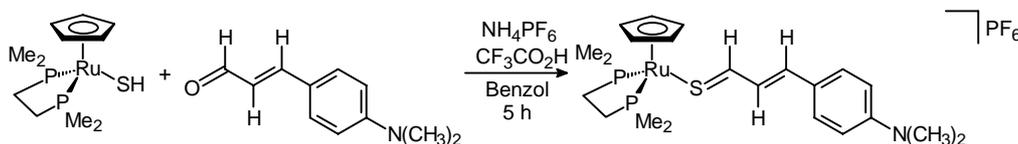
NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 53.81$  (s, dmpe),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 10.49$  (d,  $^3J_{H-H} = 10.8$  Hz, 1 H, SCH),  $7.56$  (d,  $^3J_{H-H} = 10.1$  Hz, 2 H, Aryl-H),  $7.42$  (d,  $^3J_{H-H} = 15.0$  Hz, 1 H, ArCH),  $7.16$  (dd,  $^3J_{H-H} = 11.3$  Hz,  $^3J_{H-H} = 14.8$  Hz, 1 H, SCHCH),  $6.85$  (d,  $^3J_{H-H} = 9.3$  Hz, 2 H, Aryl-H),  $4.97$  (s, 5 H, Cp),  $3.81$  (s, 3 H,  $OCH_3$ ),  $1.79$  (m, 4 H,  $PC_2H_4P$ ),  $1.66$  (d,  $^2J_{H-P} = 10.3$  Hz, 6 H,  $P_a(CH_3)_2$ ),  $1.56$  (d,  $^2J_{H-P} = 10.8$  Hz, 6 H,  $P_b(CH_3)_2$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 208.3$  (s, SCH),  $130.3$  (s, PhCH),  $115.0$  (s, SCHCH)  $83.7$  (s, Cp),  $55.3$  (s,  $OCH_3$ ),  $30.1$  (dd,  $^1J_{C-P} = 46$  Hz,  $^2J_{C-P} = 23$  Hz,  $PC_2H_4P$ ),  $20.8$  (d,  $^1J_{C-P} = 16$  Hz,  $P_aC_aH_3$ ),  $20.6$  (d,  $^1J_{C-P} = 16$  Hz,  $P_bC_aH_3$ ),  $16.5$  (d,  $^1J_{C-P} = 17$  Hz,  $P_aC_bH_3$ ),  $16.4$  (d,  $^1J_{C-P} = 17$  Hz,  $P_bC_bH_3$ ).

Versuch 36: Darstellung von  $[CpRu(dmpe)(SCHC_2H_2C_6H_4N(CH_3)_2)]PF_6$  (**50**)



250 mg (0.71 mmol)  $CpRu(dmpe)SH$  werden mit 501 mg (2.85 mmol) *p*-Dimethylaminozimtaldehyd, 275 mg (1.69 mmol)  $NH_4PF_6$  und 5  $\mu l$  (40  $\mu mol$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit 5 Stunden Reaktionsdauer umgesetzt.

Ausbeute: 326 mg (0.50 mmol) blaues feinkristallines Pulver (70%)

M = 652.56 g/mol

$C_{22}H_{34}F_6NP_3RuS$

Zersetzungspunkt: 78 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 40.49    H = 5.25    N = 2.15    S = 4.91

Gef.: C = 37.89    H = 4.89    N = 1.80    S = 4.94

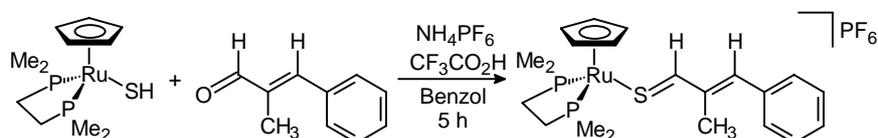
NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 53.54 (s, dmpe), -144.1 (sept,  $^1J_{P-F}$  = 720 Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 10.31 (d,  $^3J_{H-H}$  = 11.5 Hz, 1 H, SCH), 7.49 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.3 Hz, 2 H, Aryl-H), 7.34 (d,  $^3J_{H-H}$  = 14.8 Hz, 1 H, ArCH), 7.20 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 11.8 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 15.0 Hz, 1 H, SCHCH), 6.61 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.6 Hz, 2 H, Aryl-H), 4.89 (s, 5 H, Cp), 3.01 (s, 6 H,  $N(CH_3)_2$ ), 1.74 (m, 4 H,  $PC_2H_4P$ ), 1.65 (d,  $^2J_{H-P}$  = 9.0 Hz, 6 H,  $P_a(CH_3)_2$ ), 1.56 (d,  $^2J_{H-P}$  = 9.0 Hz, 6 H,  $P_b(CH_3)_2$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 209.0 (s, SCH), 132.4 (s, PhCH), 114.0 (s, SCHCH), 82.7 (s, Cp), 40.0 (s,  $N(CH_3)_2$ ), 30.0 (dd,  $^1J_{C-P}$  = 47 Hz,  $^2J_{C-P}$  = 24 Hz,  $PC_2H_4P$ ), 20.9 (d,  $^1J_{C-P}$  = 16 Hz,  $P_aC_aH_3$ ), 20.7 (d,  $^1J_{C-P}$  = 16 Hz,  $P_bC_aH_3$ ), 16.1 (d,  $^1J_{C-P}$  = 15 Hz,  $P_aC_bH_3$ ), 15.9 (d,  $^1J_{C-P}$  = 16 Hz,  $P_bC_bH_3$ ).

Versuch 37: Darstellung von  $[CpRu(dmpe)(SCHC(CH_3)CHC_6H_5)]PF_6$  (**51**)



850 mg (2.43 mmol) CpRu(dmpe)SH werden mit 1.00 g (6.16 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimaldehyd, 500 mg (3.06 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5  $\mu$ l (40  $\mu$ mol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit 5 Stunden Reaktionsdauer umgesetzt.

Ausbeute: 920 mg (1.47 mmol) rotbraunes feinkristallines Pulver (61%)

M = 623.53 g/mol

C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 128 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 40.45    H = 5.01    S = 5.14

Gef.: C = 42.88    H = 5.13    S = 4.45

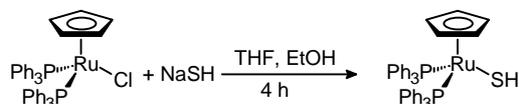
Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CH-Analyse erhalten werden.

NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 54.54 (s, dmpe), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.58 (s, 1 H, SCH), 7.56 – 7.01 (m, 5 H, Aryl-H), 7.35 (s, 1 H, ArCH), 4.97 (s, 5 H, Cp), 2.41 (s, 3 H, SCHC(CH<sub>3</sub>)), 1.78 (m, 4 H, PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>P), 1.65 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 9.4 Hz, 6 H, P<sub>a</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.56 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 9.4 Hz, 6 H, P<sub>b</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 213.4 (s, SCH), 136.5 (s, PhCH), 83.9 (s, Cp), 30.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 47 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 24 Hz, PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>P), 20.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 18 Hz, P<sub>a</sub>C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 20.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 17 Hz, P<sub>b</sub>C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 16.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 17 Hz, P<sub>a</sub>C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 15.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz, P<sub>b</sub>C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 38: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{SH}$  (**52**)

1.17 g (1.61 mmol)  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  werden mit 220 mg (3.92 mmol) NaSH 4 Stunden in 20 ml Ethanol und 30 ml THF unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgt Aufarbeitung des Produkts wie in Versuch 2 beschrieben.

Ausbeute: 1.11 g (1.53 mmol) gelber Feststoff (94%)

$M = 723.82 \text{ g/mol}$

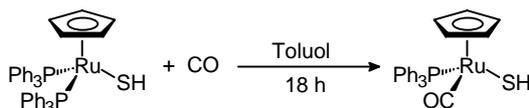
$\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{RuS}$

NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 43.37$  (s,  $\text{PPh}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.82 - 6.89$  (m, 30 H, Aryl-H), 4.28 (s, 5 H, Cp), -3.11 (t,  $^3J_{\text{H-P}} = 6.2 \text{ Hz}$ , 1 H, SH).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben in der Literatur überein<sup>[122]</sup>.

Versuch 39: Darstellung von  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{SH}$  (**53**)

0.395 mg (0.545 mmol)  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{SH}$  werden in 20 ml Toluol gelöst. In diese Lösung wird 3 Stunden CO durch ein Gaseinleitungsrohr mit aufgesetztem Blasenähler eingeleitet. Anschließend wird die Reaktionslösung in ein Druckschlenkrohr überführt und 15 Stunden

unter CO-Druck gerührt. Durch Einengen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Zugabe von Pentan wird das braune  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{SH}$  ausgefällt. Alternativ hierzu kann das Lösungsmittel auch vollständig im Vakuum entfernt werden und der Rückstand mit Pentan versetzt im Ultraschallbad auskristallisiert werden. Das braune Kristallpulver wird zum Abtrennen des ebenfalls entstandenen Triphenylphosphans dreimal mit 25 ml Pentan gewaschen.

Ausbeute: 205 mg (0.419 mmol) brauner Feststoff (77%).

$M = 489.54 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{OP}_2\text{RuS}$

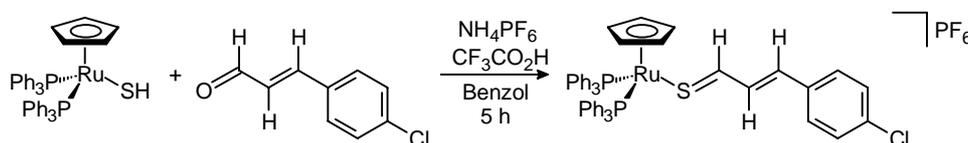
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 54.01$  (s,  $\text{PPh}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.68 - 6.93$  (m, 15 H, Aryl-H), 4.54 (s, 5 H, Cp), -3.09 (d,  $^3J_{\text{H-P}} = 7.5$  Hz, 1 H, SH).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben in der Literatur überein<sup>[122]</sup>.

Versuch 40: Darstellung von  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{PF}_6$  (**58**)



200 mg (0.28 mmol)  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{SH}$  werden mit 200 mg (1.20 mmol) *p*-Chlorzimaldehyd, 60 mg (0.37 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden, umgesetzt.

Ausbeute: 150 mg (0.16 mmol) violettes feinkristallines Pulver (59%)

## 5. Experimentalteil

---

M = 1018.38 g/mol

C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>ClF<sub>6</sub>P<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 93 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 58.97    H = 4.16    S = 3.15

Gef.: C = 59.09    H = 4.33    S = 2.82

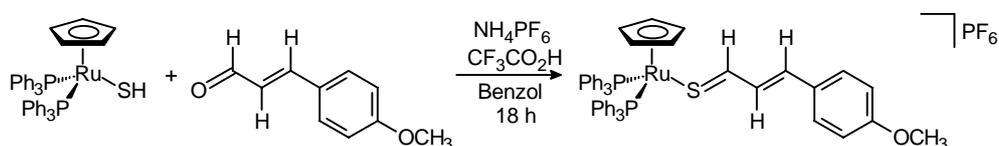
NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 40.51 (s, PPh<sub>3</sub>), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.1 Hz, 1 H, SCH), 7.77 – 6.98 (m, 34 H, Aryl-H),  
7.26 (m, 1 H, SCHCH), 7.01 (m, 1 H, ArCH), 4.99 (s, 5 H, Cp).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 213.0 (s, SCH), 143.7 (s, PhCH), 127.3 (s, SCHCH), 87.8 (s, Cp).

Versuch 41: Darstellung von [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**59**)



345 mg (0.48 mmol) CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH werden mit 400 mg (2.45 mmol) *p*-Methoxyzimtaldehyd, 100 mg (0.61 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5 µl (40 µmol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 18 Stunden, umgesetzt.

Ausbeute: 410 mg (0.41 mmol) violette feinkristallines Pulver (85%)

M = 1013.94 g/mol

$C_{51}H_{45}F_6OP_3RuS$

Zersetzungspunkt: 98 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 60.41    H = 4.41    S = 3.16

Gef.: C = 60.91    H = 4.87    S = 2.92

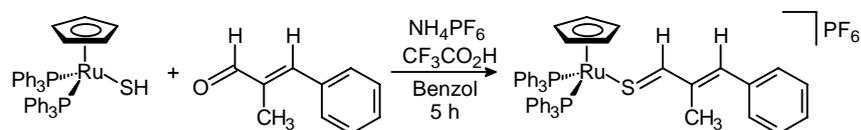
NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 40.72$  (s,  $PPh_3$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 10.62$  (d,  $^3J_{H-H} = 11.6$  Hz, 1 H, SCH), 7.65 – 6.83 (m, 34 H, Aryl-H), 7.27 (m, 1 H, SCHCH), 7.01 (m, 1 H, ArCH), 4.63 (s, 5 H, Cp), 3.81 (s, 3 H,  $OCH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 212.9$  (s, SCH), 146.5 (s, PhCH), 115.0 (s, SCHCH), 87.8 (s, Cp), 55.3 (s,  $OCH_3$ ).

Versuch 42: Darstellung von  $[CpRu(PPh_3)_2(SCHC(CH_3)CHC_6H_5)]PF_6$  (**60**)



340 mg (0.47 mmol)  $CpRu(PPh_3)_2SH$  werden mit 344 mg (2.35 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimaldehyd, 100 mg (0.61 mmol)  $NH_4PF_6$  und 5  $\mu$ l (40  $\mu$ mol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden, umgesetzt.

Ausbeute: 305 mg (0.31 mmol) violette feinkristallines Pulver (65%)

$M = 997.96$  g/mol

$C_{51}H_{45}F_6P_3RuS$

Zersetzungspunkt: 104 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 61.38 H = 4.55 S = 3.21

Gef.: C = 61.27 H = 5.03 S = 3.08

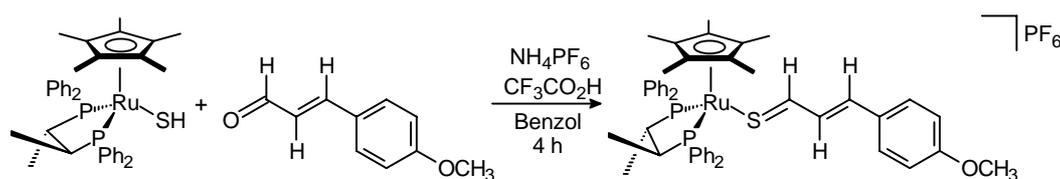
NMR:

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 40.85$  (s,  $PPh_3$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 10.68$  (s, 1 H, SCH), 7.38 – 6.98 (m, 35 H, Aryl-H), 7.51 (s, 1 H, ArCH), 4.69 (s, 5 H, Cp), 2.19 (s, 3 H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 217.0$  (s, SCH), 147.1 (s, PhCH), 87.1 (s, Cp), 14.1 (s,  $CH_3$ ).

Versuch 43: Darstellung von  $[Cp^*Ru\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(SCHC_2H_2C_6H_4OCH_3)]PF_6$  (**61**)



120 mg (0.17 mmol)  $Cp^*Ru\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}SH$  werden mit 320 mg (2.00 mmol)  $p$ -Methoxyzimtaldehyd, 50 mg (0.31 mmol)  $NH_4PF_6$  und 5  $\mu$ l (40  $\mu$ mol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 135 mg (0.137 mmol) violette feinkristallines Pulver (80%)

$M = 985.99$  g/mol

$C_{48}H_{53}F_6OP_3RuS$

Zersetzungspunkt: 117 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 58.47    H = 5.42    S = 3.25

Gef.: C = 58.61    H = 5.80    S = 2.99

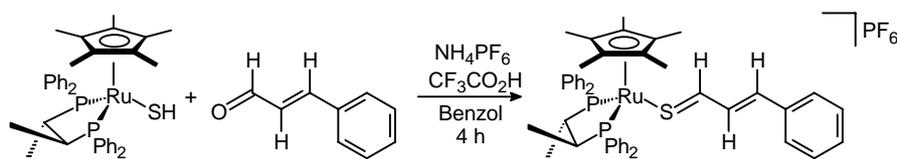
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 83.48, 78.51$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 32$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.70$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$  Hz, 1 H, SCH),  $7.61 - 7.21$  (m, 24 H, Aryl-H),  $7.12$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.7$  Hz, 1 H, ArCH),  $6.54$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz, 1 H, SCHCH),  $3.82$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $2.80$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.20$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $1.49$  (s, 15 H,  $\text{Cp}^*$ ),  $1.41$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.2$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $1.10$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.9$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 201.4$  (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, SCH),  $143.4$  (s, PhCH),  $114.5$  (s, SCHCH),  $95.9$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ),  $54.3$  (s,  $\text{OCH}_3$ ),  $46.0$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 29$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $35.0$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $16.3$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $13.1$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 6$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $9.1$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

Versuch 44: Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  (**62**)



315 mg (0.45 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  werden mit 640 mg (4.00 mmol) Zimtaldehyd, 120 mg (0.73 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

## 5. Experimentalteil

Ausbeute: 320 mg (0.33 mmol) violetter feinkristallines Pulver (74%)

M = 955.97 g/mol

C<sub>47</sub>H<sub>51</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 117 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 59.05 H = 5.38 S = 3.35

Gef.: C = 58.53 H = 5.70 S = 3.27

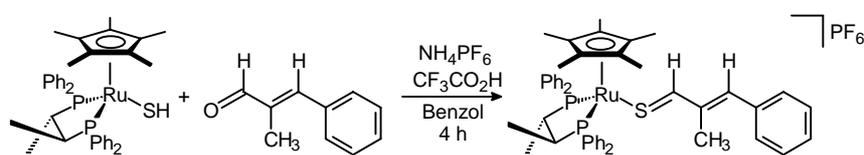
NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 83.63, 78.81 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 32 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.9 Hz, 1 H, SCH), 7.52 – 7.16 (m, 25 H, Aryl-H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.5 Hz, 1 H, ArCH), 6.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.5 Hz, 1 H, SCHCH), 2.90 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.34 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 1.42 (s, 15 H, Cp\*), 1.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.4 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 1.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.2 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 200.2 (s, SCH), 141.0 (s, PhCH), 128.2 (s, SCHCH), 96.5 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 46.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 19 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 30 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 35.0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 14 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 30 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 16.3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 17 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 13.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 17 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 9.2 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

Versuch 45: Darstellung von [Cp\*<sup>\*</sup>Ru{(S,S)-Chiraphos}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**63**)



250 mg (0.36 mmol) Cp\*Ru{(S,S)-Chiraphos}SH werden mit 320 mg (2.00 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimtaldehyd, 100 mg (0.61 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und 5  $\mu$ l (40  $\mu$ mol) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 265 mg (0.27 mmol) violettes feinkristallines Pulver (75%)

M = 970.00 g/mol

C<sub>48</sub>H<sub>53</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 169 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 59.44    H = 5.51    S = 3.31

Gef.: C = 58.89    H = 5.57    S = 3.22

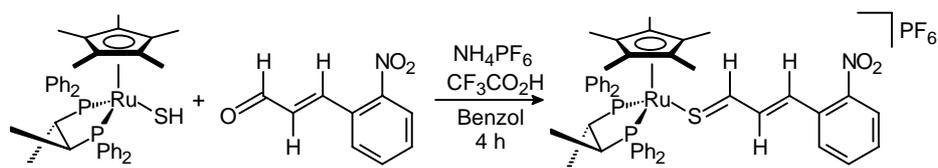
NMR:

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 83.69, 78.47 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 33 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.57 (s, 1 H, SCH), 7.33 – 6.97 (m, 25 H, Aryl-H), 6.67 (s, 1 H, ArCH), 2.71 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.30 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 1.72 (s, 3 H, SCHC(CH<sub>3</sub>)), 1.41 (s, 15 H, Cp\*), 1.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 11.4 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 1.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-PH</sub> = 12.3 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 207.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, SCH), 142.9 (s, PhCH), 96.1 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 46.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 19 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 29 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 35.0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 14 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 29 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 16.2 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 17 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 13.3 (s, SCHC(CH<sub>3</sub>)), 13.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 17 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 9.2 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

Versuch 46: Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$  (**64**)



315 mg (0.47 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  werden mit 354 mg (2.00 mmol) *o*-Nitrozimtaldehyd, 120 mg (0.732 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 359 mg (0.36 mmol) dunkelrotes feinkristallines Pulver (76%)

$M = 1000.97 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 183 °C

CH-Analyse:

Ber.:	C = 56.40	H = 5.04	N = 1.40	S = 3.20
Gef.:	C = 56.21	H = 5.01	N = 1.44	S = 3.01

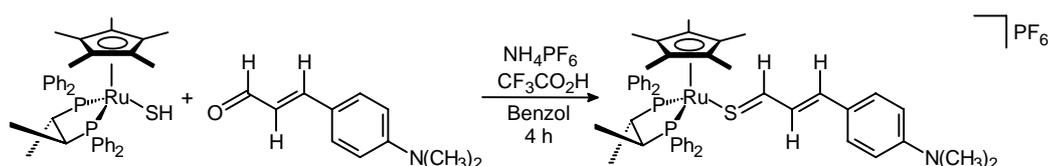
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 82.85, 77.65$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 34 \text{ Hz}$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.43$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.7 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH),  $7.54 - 7.17$  (m, 24 H, Aryl-H),  $7.00$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.2 \text{ Hz}$ , 1 H, ArCH),  $6.36$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.2 \text{ Hz}$ , 1 H, SCHCH),  $2.62$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $2.43$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $1.43$  (s, 15 H, Cp\*),  $1.38$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.4 \text{ Hz}$ , 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>),  $1.10$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.0 \text{ Hz}$ , 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 197.5$  (s, SCH), 147.7 (s, PhCH), 125.2 (s, SCHCH), 97.7 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 45.9 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz, *chir* $\text{C}_b\text{H}_3$ ), 35.5 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz, *chir* $\text{C}_a\text{H}_3$ ), 16.2 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chir* $\text{C}_a\text{H}_3$ ), 13.1 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 6$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 17$  Hz, *chir* $\text{C}_b\text{H}_3$ ), 9.2 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

Versuch 47: Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  (**65**)



250 mg (0.37 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  werden mit 350 mg (2.00 mmol) *p*-Dimethylaminocinnamaldehyd, 100 mg (0.61 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 340 mg (0.34 mmol) blaues feinkristallines Pulver (91%)

$M = 999.07$  g/mol

$\text{C}_{49}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{NP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 184 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 58.91    H = 5.65    N = 1.40    S = 3.21

Gef.: C = 58.25    H = 5.88    N = 1.41    S = 3.15

NMR:

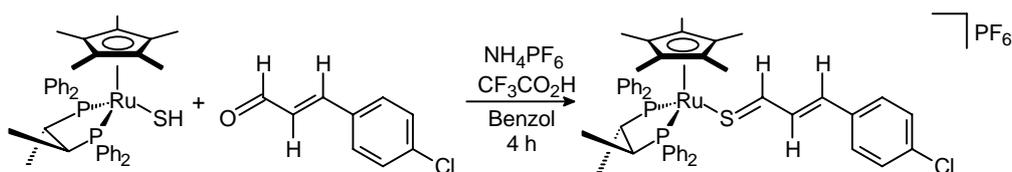
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 83.51$ , 77.82 (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 33$  Hz), -144.1 (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

## 5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.22$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.3$  Hz, 1 H, SCH), 7.51 – 7.21 (m, 24 H, Aryl-H), 7.29 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.7$  Hz, 1 H, ArCH), 6.60 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz, 1 H, SCHCH), 3.00 (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.55 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.20 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 1.39 (s, 15 H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.32 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.1$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 1.05 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.7$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 204.2$  (s, SCH), 145.4 (s, PhCH), 112.3 (s, SCHCH), 95.0 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 45.0 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 29$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 40.2 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 36.3 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 14$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 16.0 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 13.7 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 6$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 9.4 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

Versuch 48: Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{PF}_6$  (**66**)



388 mg (0.578 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\text{SH}$  werden mit 310 mg (1.86 mmol) *p*-Chlorzimaldehyd, 140 mg (0.854 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 510 mg (0.514 mmol) violette feinkristallines Pulver (89%)

$M = 990.41$  g/mol

$\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 129 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.00    H = 5.09    S = 3.24

Gef.: C = 56.84    H = 5.64    S = 2.95

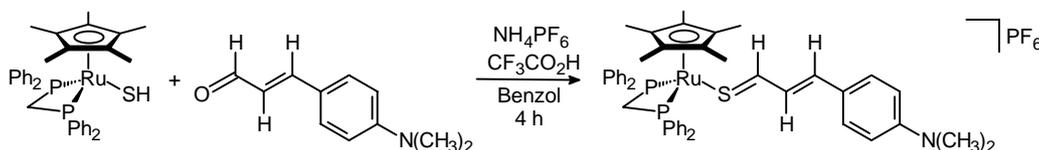
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 83.58, 78.81$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 32$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.59$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$  Hz, 1 H, SCH),  $7.49 - 7.15$  (m, 24 H, Aryl-H),  $7.04$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.3$  Hz, 1 H, ArCH),  $6.34$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.3$  Hz, 1 H, SCHCH),  $2.92$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.31$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $1.42$  (s, 15 H,  $\text{Cp}^*$ ),  $1.39$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.4$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $1.09$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.2$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 199.0$  (s, SCH),  $138.9$  (s, PhCH),  $128.3$  (s, SCHCH),  $96.8$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ),  $46.7$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 29$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $34.7$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 14$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $16.3$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $13.1$  (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 6$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $9.1$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

Versuch 49: Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  (**67**)



225 mg (0.34 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})\text{SH}$  werden mit 175 mg (1.00 mmol)  $p$ -Dimethylaminozaldehyd, 100 mg (0.61 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 200 mg (0.21 mmol) blaues feinkristallines Pulver (61%)

$M = 956.96$  g/mol

$\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{NP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 120  $^\circ\text{C}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.74 H = 5.27 N = 1.46 S = 3.35

Gef.: C = 57.15 H = 5.29 N = 1.47 S = 3.32

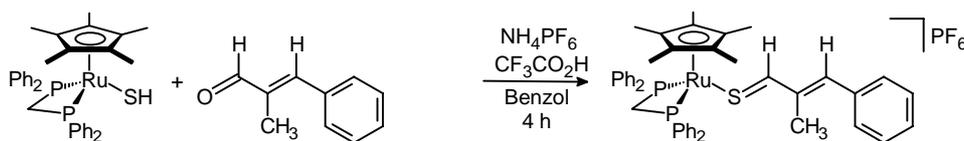
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.74$  (s, dppm),  $-144.1$  (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.15$  (d,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz, 1 H, SCH),  $7.42 - 7.23$  (m, 24 H, Aryl-H),  $6.52$  (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz, 1 H, SCHCH),  $6.20$  (d,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz, 1 H, ArCH),  $5.28$  (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>),  $4.80$  (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>),  $2.96$  (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $1.58$  (s, 15 H, Cp\*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.1$  (s, SCH),  $143.4$  (s, PhCH),  $112.3$  (s, SCHCH),  $95.2$  (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>),  $50.0$  (vt,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 23$  Hz, PCH<sub>2</sub>),  $40.1$  (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $9.7$  (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

Versuch 50: Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  (**68**)



240 mg (0.37 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppm})\text{SH}$  werden mit 150 mg (1.03 mmol) *trans*- $\alpha$ -Methylzimaldehyd, 100 mg (0.61 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und 5  $\mu\text{l}$  (40  $\mu\text{mol}$ ) Trifluoressigsäure wie in Versuch 15 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 230 mg (0.25 mmol) blaues feinkristallines Pulver (68%)

$M = 927.91$  g/mol

$\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 119 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 58.25    H = 5.11    S = 3.46

Gef.: C = 57.71    H = 5.04    S = 3.51

NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.21$  (s, dppm),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

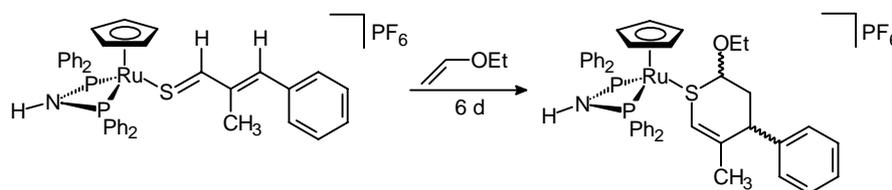
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.33$  (s, 1 H, SCH),  $7.43 - 7.03$  (m, 25 H, Aryl-H),  $6.12$  (s, 1 H, ArCH),  $5.38$  (m, 1 H,  $\text{PCH}_2$ ),  $5.03$  (m, 1 H,  $\text{PCH}_2$ ),  $2.04$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.59$  (vt,  $^4J_{\text{H-P}} = 2.0$  Hz, 15 H,  $\text{Cp}^*$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 204.3$  (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 6$  Hz, SCH),  $141.6$  (s, PhCH),  $96.3$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ),  $50.0$  (vt,  $^1J_{\text{C-P}} = 25$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ),  $13.6$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $9.7$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

### 5.6.3 [4+2]-Cycloadditionen der Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe

#### 5.6.3.1 Umsetzungen mit Vinylether

Versuch 51: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Vinylether (**69**)



180 mg (0.20 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (750 mg, 10.4 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 6 Tagen ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach braun zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 ml Dichlormethan aufgenommen. Durch Zugabe von Ether

## 5. Experimentalteil

---

und Pentan wird das Rohprodukt ausgefällt, welches durch Waschen mit Diethylether vom überschüssigen Dienophil abgetrennt wird. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, 25 cm Säulenlänge, Laufmittel Dichlormethan/Aceton 20:1). Aus dem eingeeengten Eluat wird durch Zugabe von Diethylether/Pentan das Produkt ausgefällt.

Ausbeute: 160 mg (0.19 mmol) orangebraunes Pulver (96%)

M = 930.88 g/mol

C<sub>43</sub>H<sub>44</sub>F<sub>6</sub>NOP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 198 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 55.48    H = 4.76    N = 1.50    S = 3.44

Gef.: C = 53.81    H = 5.00    N = 1.29    S = 2.75

NMR:

Hauptisomer:

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 67.72, 66.12 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 104 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.86 – 6.92 (m, 25 H, Aryl-H), 6.24 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 6.6 Hz, 1 H, NH), 4.95 (bs, 1 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 4.71 (s, 5 H, Cp), 3.56 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.3 Hz, 1 H, ArCH), 3.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.4 Hz, 1 H, SCHO), 2.74 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 1 H, OCHH), 2.47 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 1 H, OCHH), 2.17 (m, 2 H, ArCHCH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 3 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 0.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 126.3$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $83.9$  (s,  $\text{SCHO}$ ),  $81.9$  (s, Cp),  $65.0$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $42.6$  (s, ArCH),  $35.1$  (s,  $\text{ArCHCH}_2$ ),  $24.1$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $14.7$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Nebenisomer:

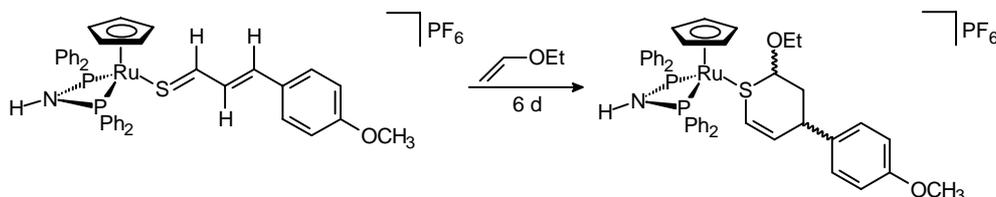
$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 67.27$ ,  $65.56$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 106$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.86 - 6.92$  (m, 25 H, Aryl-H),  $6.24$  (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 6.6$  Hz, 1 H, NH),  $4.83$  (bs, 1 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $4.75$  (s, 5 H, Cp),  $3.48$  (m, 1 H, ArCH),  $3.35$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 12.5$  Hz, 1 H,  $\text{SCHO}$ ),  $2.87$  (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 1 H,  $\text{OCHHH}$ ),  $2.47$  (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{OCHHH}$ ),  $2.10$  (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 14.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$  Hz, 1 H,  $\text{ArCHCH}_2$ ),  $1.91$  (dt,  $^2J_{\text{H-H}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 12.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.0$  Hz, 1 H,  $\text{ArCHCH}_2$ ),  $1.35$  (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $0.89$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 127.0$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $84.2$  (s,  $\text{SCHO}$ ),  $81.7$  (s, Cp),  $65.4$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $40.3$  (s, ArCH),  $37.0$  (s,  $\text{ArCHCH}_2$ ),  $23.8$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $15.0$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.66 : 0.34

Versuch 52: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Vinylether (**70**)



200 mg (0.23 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (750 mg, 10.4 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 6 Tagen ist ein

## 5. Experimentalteil

---

Farbwechsel von violett nach orange zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 180 mg (0.19 mmol) orangebraunes Pulver (83%)

$M = 946.87 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 190 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 54.55    H = 4.68    N = 1.48    S = 3.39

Gef.: C = 54.28    H = 4.83    N = 1.60    S = 3.30

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 67.15, 66.24$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 90 \text{ Hz}$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.96 - 6.68$  (m, 24 H, Aryl-H),  $6.27$  (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 6.1 \text{ Hz}$ , 1 H, NH),  $5.77$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.8 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH),  $5.25$  (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH),  $4.69$  (s, 5 H, Cp),  $3.70$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3.66$  (m, 1 H, ArCH),  $3.28$  (m, 1 H, SCHO),  $2.78$  (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 1 H, OCHH),  $2.52$  (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$ , 1 H, OCHH),  $2.21$  (m, 1 H, ArCHCHH),  $2.08$  (m, 1 H, ArCHCHH),  $0.72$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.1$  (s, SCH=CH),  $121.3$  (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 3 \text{ Hz}$ , SCH=CH),  $85.0$  (s, SCHO),  $82.1$  (s, Cp),  $65.1$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $55.2$  (s,  $\text{OCH}_3$ ),  $36.9$  (s, ArCH),  $34.6$  (s, ArCHCH<sub>2</sub>),  $14.8$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Nebenisomer:

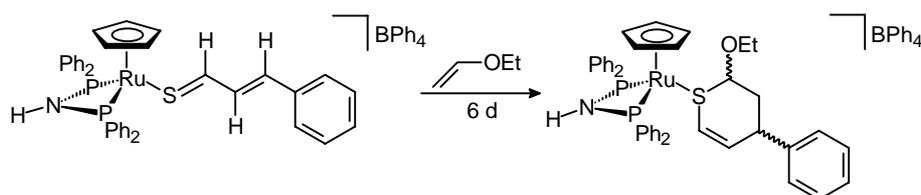
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 66.86, 64.44$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 89$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.96 - 6.68$  (m, 24 H, Aryl-H),  $6.27$  (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 6.1$  Hz, 1 H, NH),  $5.77$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $5.12$  (ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.71$  (s, 5 H, Cp),  $3.74$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3.66$  (m, 1 H, ArCH),  $3.49$  (m, 1 H, SCHO),  $2.78$  (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 1 H, OCHH),  $2.37$  (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz, 1 H, OCHH),  $2.07$  (m, 1 H, ArCHCHH),  $1.79$  (m, 1 H, ArCHCHH),  $0.88$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.5$  (s, SCH=CH),  $121.6$  (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 3$  Hz, SCH=CH),  $85.9$  (s, SCHO),  $82.0$  (s, Cp),  $67.8$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $55.3$  (s,  $\text{OCH}_3$ ),  $34.8$  (s, ArCHCH $_2$ ),  $33.9$  (s, ArCH),  $15.0$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.72 : 0.28

Versuch 53: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{BPh}_4$  mit Vinylether (**71**)



215 mg (0.21 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{BPh}_4$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (750 mg, 10.4 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 6 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 180 mg (0.16 mmol) braunes Pulver (78%)

## 5. Experimentalteil

---

M = 1091.12 g/mol

C<sub>66</sub>H<sub>62</sub>BNOP<sub>2</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 48 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 72.65    H = 5.73    N = 1.28    S = 2.94

Gef.: C = 71.58    H = 5.93    N = 1.33    S = 3.30

NMR:

Hauptisomer:

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 69.26, 67.57 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 90 Hz).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.74 – 6.85 (m, 45 H, Aryl-H), 5.96 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.3 Hz, 1 H, SCH=CH), 5.49 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 6.9 Hz, 1 H, NH), 5.37 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 1 H, SCH=CH), 4.77 (s, 5 H, Cp), 3.63 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, PhCH), 3.49 (m, 1 H, SCHO), 2.75 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 1 H, OCHH), 2.51 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.9 Hz, 1 H, OCHH), 2.24 (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 0.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 143.3 (s, SCH=CH), 122.5 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, SCH=CH), 84.7 (s, SCHO), 82.7 (s, Cp), 66.0 (s, OCH<sub>2</sub>), 37.6 (s, ArCH), 34.7 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 15.4 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Nebenisomer:

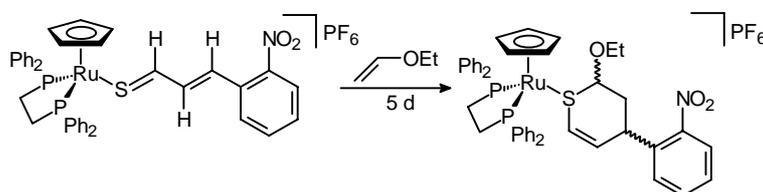
<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 69.70, 67.04 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 90 Hz).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.00 - 7.10$  (m, 25 H, Aryl-H), 5.89 (bd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.49 (t,  $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 6.9$  Hz, 1 H, NH), 5.19 (ddd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.80 (s, 5 H, Cp), 3.55 (m, 1 H, PhCH), 3.49 (m, 1 H, SCHO), 2.93 (dq,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 1 H, OCHH), 2.56 (dq,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz, 1 H, OCHH), 2.18 (ddd,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 14.5$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.1$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.1$  Hz, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.85 (ddd,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 14.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 0.91 (t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 143.5$  (s, SCH=CH), 121.8 (t,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4$  Hz, SCH=CH), 85.5 (s, SCHO), 82.6 (s, Cp), 65.9 (s, OCH<sub>2</sub>), 35.6 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 35.2 (s, ArCH), 14.8 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.71 : 0.29

Versuch 54: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$  mit Vinylether (**72**)



35 mg (0.039 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (230 mg, 3.10 mmol) an Ethylvinylether wie in Versuch 51 beschrieben, aber mit 5 Tagen Reaktionsdauer, umgesetzt.

Ausbeute: 30 mg (0.031 mmol) braunes Pulver (79%)

$M = 972.87$  g/mol

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{NO}_3\text{P}_3\text{RuS}$

## 5. Experimentalteil

CH-Analyse:

Ber.: C = 54.32 H = 4.35 N = 1.44 S = 3.30

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden.

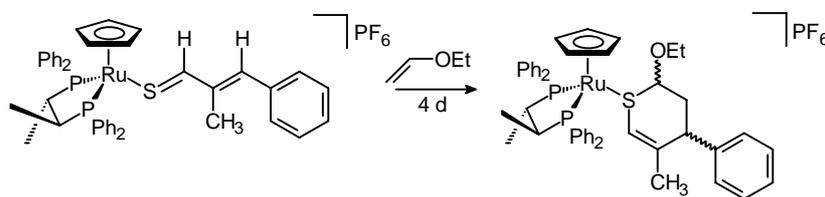
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 74.28, 73.91$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 26$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.06 - 7.16$  (m, 24 H, Aryl-H), 5.88 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.22 (s, 5 H, Cp), 4.86 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz, 1 H, SCH=CH), 3.80 (m, 1 H, ArCH), 3.53 (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$  Hz, 1 H, SCHO), 3.17 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 1 H, OCHH), 2.80 (m, 4 H,  $\text{P}(\text{CH}_2)_2$ ), 2.74 (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz, 1 H, OCHH), 2.37 (ddd,  $^2J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz, 2 H, PhCHCH $_2$ ), 0.81 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, OCH $_2$ CH $_3$ ).

Aufgrund schnell einsetzender Zersetzung des Produktes in Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  war die Messung eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums nicht möglich.

Versuch 55: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Ethylvinylether (**73**)



80 mg (0.089 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (530 mg, 7.20 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 4 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 60 mg (0.062 mmol) braunes Pulver (70%)

M = 971.97 g/mol

C<sub>47</sub>H<sub>51</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 138 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 58.08    H = 5.29    S = 3.30

Gef.: C = 57.78    H = 5.19    S = 3.14

NMR:

Hauptisomer:

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 82.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 41 Hz), 65.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 41 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.74 – 7.00 (m, 25 H, Aryl-H), 4.64 (s, 5 H, Cp), 4.00 (bs, 1 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 3.27 (bd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, 1 H, PhCH), 2.76 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, SCHO), 2.67 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.63 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 1 H, OCHH), 2.40 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, 1 H, OCHH), 2.27 (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 2.16 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 1.45 (s, 3 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 0.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.6 Hz, 6 H, *chir*C<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>), 0.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 116.6 (s, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 84.7 (s, Cp), 81.0 (bs, SCHO), 66.2 (s, OCH<sub>2</sub>), 40.8 (s, ArCH), 39.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 18 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 32 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 37.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 31 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 35.3 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 24.3 (s, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 15.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 15.0 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 11 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

## 5. Experimentalteil

Nebenisomer:

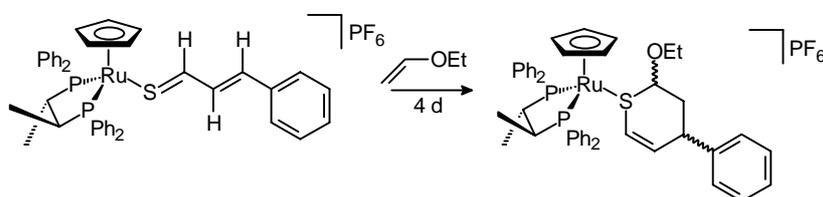
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 81.12$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 41$  Hz),  $64.09$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.75 - 7.02$  (m, 25 H, Aryl-H),  $4.53$  (s, 5 H, Cp),  $4.37$  (bs, 1 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $3.40$  (m, 1 H, PhCH),  $2.76$  (m, 1 H, SCH),  $2.62$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.56$  (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ),  $2.31$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $2.27$  (m, 2 H, PhCHCH $_2$ ),  $1.45$  (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $0.89$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.75$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.5$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.49$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 117.6$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $84.8$  (s, Cp),  $81.0$  (bs, SCH),  $66.0$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $43.0$  (s, ArCH),  $39.2$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $37.6$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $35.6$  (s, ArCHCH $_2$ ),  $23.7$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $15.5$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $14.8$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $14.7$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.55 : 0.45

Versuch 56: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Ethylvinylether (**74**)



105 mg (0.11 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (650 mg, 8.80 mmol) an Ethylvinylether wie in Versuch 51 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 69 mg (0.072 mmol) braunes Pulver (66%)

M = 957.94 g/mol

C<sub>46</sub>H<sub>49</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 129 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.68    H = 5.16    S = 3.35

Gef.: C = 57.44    H = 5.19    S = 2.92

NMR:

Hauptisomer:

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 81.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 40 Hz), 67.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 40 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 8.00 – 7.10 (m, 25 H, Aryl-H), 5.89 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.6 Hz, 1 H, SCH=CH), 5.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 1 H, SCH=CH), 4.80 (s, 5 H, Cp), 3.57 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.1 Hz, 1 H, PhCH), 3.05 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.96 (m, 1 H, SCHO), 2.87 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 1 H, OCHH), 2.74 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.52 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.9 Hz, 1 H, OCHH), 2.27 (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.05 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.6 Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 0.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.5 Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 0.61 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 144.6 (s, SCH=CH), 123.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3 Hz, SCH=CH), 85.4 (s, Cp), 81.6 (s, SCHO), 66.6 (s, OCH<sub>2</sub>), 39.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 18 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 32 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 37.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 32 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 36.3 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 34.8 (s, ArCH), 15.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 14.8 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 18 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

## 5. Experimentalteil

Nebenisomer:

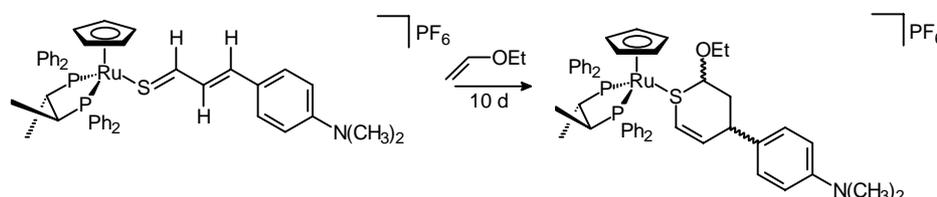
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 80.43$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $65.97$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $-144.14$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.00 - 7.10$  (m, 25 H, Aryl-H),  $5.88$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.71$  (s, 5 H, Cp),  $5.11$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $3.69$  (dd,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H, PhCH),  $3.05$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.96$  (m, 1 H, SCHO),  $2.75$  (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>),  $2.53$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $2.34$  (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $0.97$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.4$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.84$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.51$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 144.5$  (s, SCH=CH),  $123.7$  (s, SCH=CH),  $85.7$  (s, Cp),  $80.4$  (s, SCHO),  $66.2$  (s, OCH<sub>2</sub>),  $39.6$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $38.5$  (s, ArCHCH<sub>2</sub>),  $36.8$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $35.6$  (s, ArCH),  $15.3$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $15.0$  (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $14.6$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.58 : 0.38 : 0.04

Versuch 57: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  mit Ethylvinylether (**75**)



80 mg (0.086 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuß (520 mg, 6.89 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 10 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 60 mg (0.060 mmol) braunes Pulver (69%)

M = 1001.01 g/mol

C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>F<sub>6</sub>NOP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 138 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.59    H = 5.44    N = 1.40    S = 3.20

Gef.: C = 57.31    H = 5.54    N = 1.38    S = 2.93

NMR:

Hauptisomer:

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 81.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 41 Hz), 65.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 41 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.73 – 6.58 (m, 24 H, Aryl-H), 5.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.5 Hz, 1 H, SCH=CH), 4.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.3 Hz, 1 H, SCH=CH), 4.61 (s, 5 H, Cp), 3.36 (m, 1 H, ArCH), 3.08 (m, 1 H, SCHO), 2.85 (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.69 (m, 1 H, OCHH), 2.68 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.57 (m, 1 H, OCHH), 2.32 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.18 (m, 2 H, ArCHCH<sub>2</sub>), 0.93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.2 Hz, 6 H, *chir*C<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>), 0.71 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 149.7 (s, SCH=CH), 121.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, SCH=CH), 84.8 (s, Cp), 80.5 (s, SCHO), 66.3 (s, OCH<sub>2</sub>), 40.9 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 38.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 18 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 32 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 37.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 31 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 35.5 (s, ArCH), 34.6 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 15.1 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 14.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 10 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

## 5. Experimentalteil

Nebenisomer:

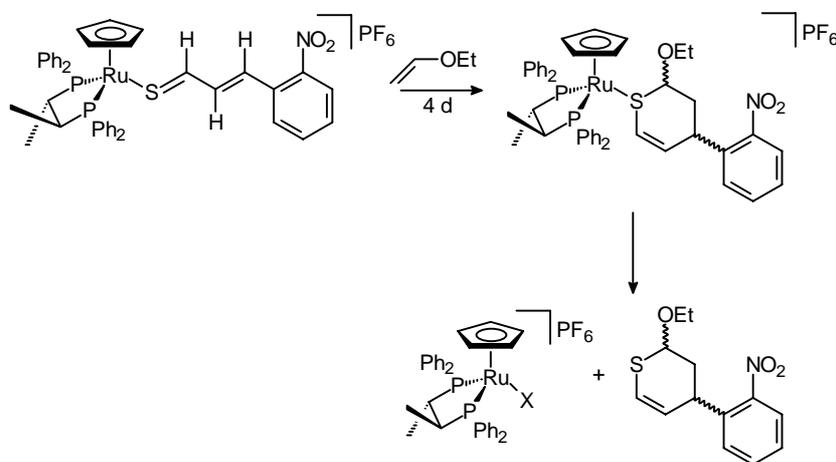
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 80.88$  (d,  $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 39$  Hz),  $64.37$  (d,  $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 39$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.73 - 6.58$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.82$  (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.8$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.5$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}=\text{CH}$ ),  $4.52$  (s, 5 H, Cp),  $4.42$  (d,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9.6$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}=\text{CH}$ ),  $3.47$  (m, 1 H, ArCH),  $3.08$  (m, 1 H, SCHO),  $2.83$  (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.69$  (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ),  $2.56$  (m, 1 H, *chirC*<sub>a</sub>H),  $2.33$  (m, 1 H, *chirC*<sub>b</sub>H),  $2.22$  (m, 2 H, ArCHCH<sub>2</sub>),  $0.88$  (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, 3 H, *chirC*<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $0.75$  (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz, 3 H, *chirC*<sub>b</sub>H<sub>3</sub>),  $0.60$  (t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 149.9$  (s,  $\text{SCH}=\text{CH}$ ),  $122.3$  (d,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $\text{SCH}=\text{CH}$ ),  $84.9$  (s, Cp),  $82.7$  (s, SCHO),  $66.0$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $40.8$  (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $38.3$  (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC*<sub>a</sub>H),  $36.8$  (dd,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 30$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 15$  Hz, *chirC*<sub>b</sub>H),  $35.5$  (s, ArCH),  $34.6$  (s, ArCHCH<sub>2</sub>),  $14.9$  (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chirC*<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $14.7$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $14.5$  (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC*<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.57 : 0.43

Versuch 58: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$  mit Ethylvinylether (**76**)



100 mg (0.11 mmol) [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (410 mg, 5.50 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 4 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 ml Dichlormethan aufgenommen. Durch Zugabe von Ether und Pentan wird das Rohprodukt ausgefällt und durch Waschen mit Diethylether vom überschüssigen Dienophil und vom entstandenen Nebenprodukt abgetrennt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, 25 cm Säulenlänge, Laufmittel Dichlormethan/Aceton 20:1). Aus dem eingeeengten Eluat wird durch Zugabe von Ether/Pentan das Produkt ausgefällt.

Durch Trocknen der etherischen Lösung im Vakuum und durch Waschen mit Pentan kann das als Nebenprodukt anfallende Thiopyran vom überschüssigen Dienophil abgetrennt werden. Die Reinigung des Thiopyrans erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Ether/Pentan 1:2).

Ausbeute: 85 mg (0.045 mmol) braunes Pulver (63%)

M = 1002.94 g/mol

C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>P<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 120 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 55.09    H = 4.82    N = 1.40    S = 3.20

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden

NMR:

Aufgrund schnell einsetzender Zersetzung des Produktes in Aceton und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> war die Messung eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums nicht möglich.

Hauptprodukt:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.20, 66.84$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 40$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.00 - 7.20$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.83$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $5.26$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.1$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.84$  (s, 5 H, Cp),  $4.12$  (m, 1 H, ArCH),  $3.07$  (m, 1 H, SCHO),  $2.75$  (m, 1 H, OCHH),  $2.61$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $2.60$  (m, 1 H, OCHH),  $2.33$  (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H),  $2.21$  (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $0.93$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.2$  Hz, 6 H, *chir*C<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>),  $0.70$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Nebenisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 80.20, 66.62$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 40$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

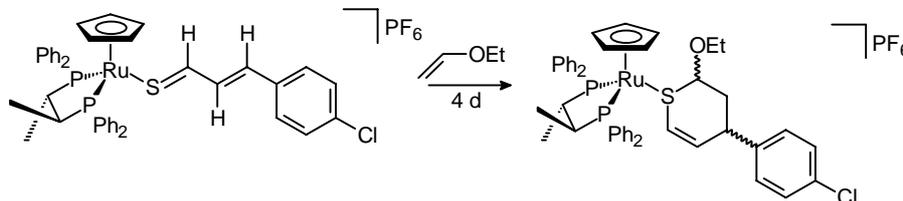
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.00 - 7.20$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.86$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $5.26$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.1$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.72$  (s, 5 H, Cp),  $3.90$  (m, 1 H, ArCH),  $3.10$  (m, 1 H, SCHO),  $2.75$  (m, 1 H, OCHH),  $2.61$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $2.60$  (m, 1 H, OCHH),  $2.33$  (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H),  $2.21$  (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $0.82$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.4$  Hz, 6 H, *chir*C<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>),  $0.60$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Nebenprodukt:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 8.13 - 7.44$  (m, 4 H, Aryl-H), 6.36 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 0.7$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.84 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.16 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.7$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 0.7$  Hz, 1 H, SCHO), 4.19 (dddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz, 1 H, ArCH), 3.72 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.42 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.55 (ddd,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.27 (d(vt),  $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.05 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.53 : 0.35 : 0.12

Versuch 59: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{PF}_6$  mit Ethylvinylether (**77**)



92 mg (0.10 mmol)  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (650 mg, 8.80 mmol) an Ethylvinylether wie in Versuch 51 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 65 mg (0.053 mmol) braunes Pulver (53%)

$M = 992.39$  g/mol

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{ClF}_6\text{OP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 131 °C

## 5. Experimentalteil

---

CH-Analyse:

Ber.: C = 55.67    H = 4.88    S = 3.23

Gef.: C = 55.71    H = 4.76    S = 3.26

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 81.73$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 41$  Hz),  $65.34$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.74 - 7.02$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.83$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.84$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.61$  (s, 5 H, Cp),  $3.45$  (m, 1 H, ArCH),  $2.88$  (m, 1 H, SCHO),  $2.75$  (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H, OCHH),  $2.73$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $2.59$  (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H),  $2.52$  (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz, 1 H, OCHH),  $2.24$  (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $0.94$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$  Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $0.89$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$  Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>),  $0.63$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 143.6$  (s, SCH=CH),  $123.6$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 2.7$  Hz, SCH=CH),  $85.4$  (s, Cp),  $81.9$  (bs, SCHO),  $66.8$  (s, OCH<sub>2</sub>),  $39.2$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H),  $37.6$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H),  $35.6$  (s, ArCH),  $34.7$  (s, ArCHCH<sub>2</sub>),  $15.5$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $15.0$  (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $14.8$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

Nebenisomer:

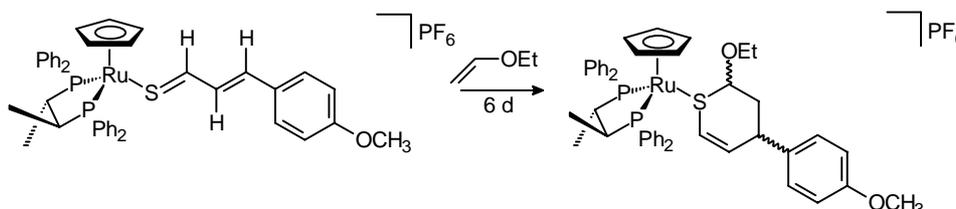
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 80.34$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 41$  Hz),  $66.52$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $-144.14$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.01 - 7.13$  (m, 24 H, Aryl-H), 5.88 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.53 (s, 5 H, Cp), 4.46 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.5$  Hz, 1 H, SCH=CH), 3.57 (m, 1 H, ArCH), 2.88 (m, 1 H, SCHO), 2.61 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 2.51 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.32 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.22 (m, 2 H, ArCHCH<sub>2</sub>), 0.94 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 0.78 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.55 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 143.5$  (s, SCH=CH), 123.9 (bs, SCH=CH), 85.8 (s, Cp), 80.4 (s, SCHO), 66.2 (s, OCH<sub>2</sub>), 40.0 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 37.5 (s, ArCH), 36.7 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 34.8 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 15.3 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.8 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.8 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.52: 0.42 : 0.06

Versuch 60: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Ethylvinylether (**78**)



65 mg (0.071 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (410 mg, 5.50 mmol) an Ethylvinylether wie in Versuch 51 beschrieben, aber mit einer Reaktionsdauer von 6 Tagen, umgesetzt.

Ausbeute: 45 mg (0.045 mmol) braunes Pulver (63%)

$M = 987.97$  g/mol

$\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{RuS}$

## 5. Experimentalteil

---

Zersetzungspunkt: 130 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.14    H = 5.20    S = 3.25

Gef.: C = 56.71    H = 5.17    S = 2.85

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 81.81$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 40$  Hz),  $65.56$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 40$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.73 - 6.73$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.82$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.76$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.61$  (s, 5 H, Cp),  $3.72$  (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>),  $3.42$  (m, 1 H, ArCH),  $2.88$  (m, 1 H, SCHO),  $2.72$  (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 1 H, OCHH),  $2.61$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $2.52$  (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz, 1 H, OCHH),  $2.33$  (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H),  $2.21$  (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $0.93$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$  Hz, 6 H, *chir*C<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>),  $0.67$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 158.1$  (s, SCH=CH),  $121.1$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, SCH=CH),  $84.1$  (s, Cp),  $81.5$  (s, SCHO),  $65.5$  (s, OCH<sub>2</sub>),  $54.6$  (s, OCH<sub>3</sub>),  $38.3$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H),  $37.6$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H),  $34.7$  (s, ArCH),  $34.2$  (s, ArCHCH<sub>2</sub>),  $14.6$  (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $14.1$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $13.6$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

Nebenisomer:

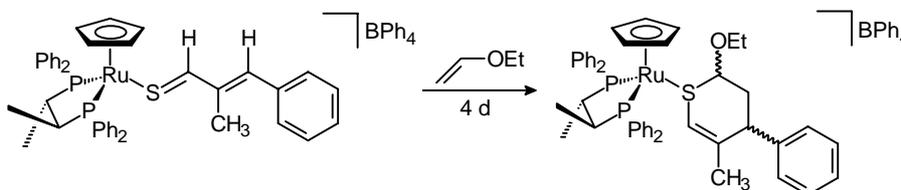
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 80.90$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $64.37$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.73 - 6.73$  (m, 24 H, Aryl-H), 5.82 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.52 (s, 5 H, Cp), 4.42 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10$  Hz, 1 H, SCH=CH), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.52 (m, 1 H, ArCH), 2.88 (m, 1 H, SCHO), 2.64 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 2.61 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.33 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 2.22 (m, 2 H, ArCHCH<sub>2</sub>), 0.88 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.4$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 0.75 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.2$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.57 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 157.7$  (s, SCH=CH), 122.4 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, SCH=CH), 84.0 (s, Cp), 79.6 (s, SCHO), 65.1 (s, OCH<sub>2</sub>), 54.6 (s, OCH<sub>3</sub>) 38.3 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 37.6 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 34.7 (s, ArCH), 34.2 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 14.5 (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 13.6 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.53 : 0.37 : 0.10

Versuch 61: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{BPh}_4$  mit Ethylvinylether (**79**)



200 mg (0.186 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{BPh}_4$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (1.07 g, 14.89 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 4 Tagen ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 160 mg (0.140 mmol) braunes Pulver (75%)

$M = 1146.24$  g/mol

$\text{C}_{71}\text{H}_{71}\text{BOP}_2\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 116 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 74.40    H = 6.24    S = 2.0

Gef.: C = 74.03    H = 6.40    S = 2.38

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 81.96$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 41$  Hz),  $64.91$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.68 - 7.04$  (m, 45 H, Aryl-H),  $4.69$  (s, 5 H, Cp),  $4.04$  (bs, 1 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $3.30$  (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$  Hz, 1 H, PhCH),  $2.76$  (m, 1 H, SCHO),  $2.67$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $2.70$  (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 1 H, OCHH),  $2.45$  (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.1$  Hz, 1 H, OCHH),  $2.27$  (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $2.16$  (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H),  $1.52$  (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $0.95$  (m, 6 H, *chir*C<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>),  $0.63$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 116.6$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $84.7$  (s, Cp),  $81.0$  (bs, SCHO),  $66.2$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $40.8$  (s, ArCH),  $39.2$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H),  $37.6$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H),  $35.3$  (s, ArCHCH<sub>2</sub>),  $24.3$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $15.5$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $15.0$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $14.8$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

Nebenisomer:

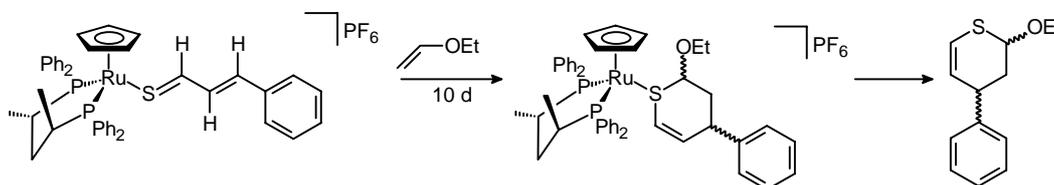
$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 80.93$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 41$  Hz),  $63.67$  (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 42$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.68 - 7.04$  (m, 45 H, Aryl-H), 4.57 (s, 5 H, Cp), 4.04 (bs, 1 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 3.41 (m, 1 H, PhCH), 2.80 (m, 1 H,  $\text{SCHO}$ ), 2.62 (m, 1 H,  $\text{chirC}_a\text{H}$ ), 2.70 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.31 (m, 1 H,  $\text{chirC}_b\text{H}$ ), 2.27 (m, 2 H,  $\text{PhCHCH}_2$ ), 1.51 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 0.92 (m, 3 H,  $\text{chirC}_a\text{H}_3$ ), 0.86 (m, 3 H,  $\text{chirC}_b\text{H}_3$ ), 0.56 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 117.6$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 84.8 (s, Cp), 81.0 (bs,  $\text{SCHO}$ ), 66.0 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 43.0 (s, ArCH), 39.2 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz,  $\text{chirC}_a\text{H}$ ), 37.6 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz,  $\text{chirC}_b\text{H}$ ), 35.6 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 23.7 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 15.5 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $\text{chirC}_a\text{H}_3$ ), 14.8 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.7 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $\text{chirC}_b\text{H}_3$ ).

Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.44 : 0.33 : 0.23

Versuch 62: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Vinylether (**80**)



120 mg (0.13 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (750 mg, 10.4 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 11 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingengt und der Rückstand mit 15 ml Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung des Niederschlages erhält man  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SC}_{13}\text{H}_{16}\text{O})]\text{PF}_6$  als hellbraunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird 2-Ethoxy-4-phenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran als farbloses Öl isoliert. Die Reinigung des Thiopyrans erfolgt säulenchromatographisch. Der Rückstand wird hierzu in 1 ml Dichlormethan gelöst und auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule aufgebracht. Die stationäre Phase wird mit 100 ml Pentan gewaschen. Danach wird mit Diethylether/Pentan (1:3) eine farblose Phase eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Verbindung **85** als spektroskopisch sauberes farbloses Öl.

## 5. Experimentalteil

---

Die Reinigung des Feststoffes erfolgt ebenfalls durch Säulenchromatographie (Kieselgel, 25 cm Säulenlänge, Laufmittel Dichlormethan/Aceton 20:1). Aus dem eingeeengten Eluat wird durch Zugabe von Ether/Pentan das Produkt ausgefällt.

Ausbeute: 60 mg (0.062 mmol) braunes feinkristallines Pulver (46%)

M = 971.97 g/mol

C<sub>47</sub>H<sub>51</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 122 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 58.08    H = 5.29    S = 3.30

Gef.: C = 57.36    H = 5.04    S = 3.04

NMR:

Hauptprodukt:

Hauptisomer:

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 46.35, 43.04 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 51 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.53 – 7.06 (m, 25 H, Aryl-H), 5.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.4 Hz, 1 H, SCH=CH), 4.57 (s, 5 H, Cp), 4.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.6 Hz, 1 H, SCH=CH), 3.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.1 Hz, 1 H, PhCH), 3.68 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 3.50 (m, 1 H, SCHO), 2.95 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.88 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 1 H, OCHH), 2.71 (dq, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 1 H, OCHH), 2.55 (m, 2 H, (PCH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.27 (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.06 (m, 6 H, *chir*C<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>), 0.50 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 142.6$  (s, SCH=CH), 119.4 (d,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3$  Hz, SCH=CH), 85.5 (bs, SCHO), 84.7 (s, Cp), 64.9 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 36.1 (bs,  $(\text{PCH})_2\text{CH}_2$ ), 35.1 (s, ArCH), 31.1 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 30.7 (dd,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3$  Hz,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 21$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H), 30.2 (dd,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 26$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H), 17.5 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 15.2 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 9$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 13.8 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Nebenisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 45.92, 43.84$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 52$  Hz), -144.1 (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.84$  (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4.4$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.71 (s, 5 H, Cp), 0.89 (t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 142.5$  (s, SCH=CH), 119.3 (d,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3$  Hz, SCH=CH), 86.2 (bs, SCHO), 83.7 (s, Cp), 63.8 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 13.9 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

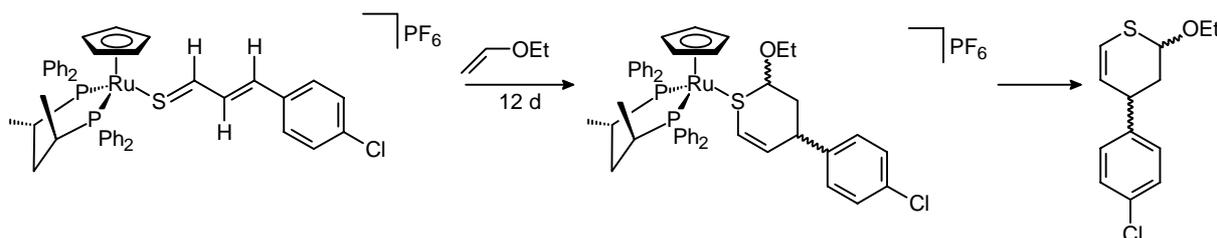
Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.62 : 0.26 : 0.12

Nebenprodukt:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.32 - 7.20$  (m, 5 H, Aryl-H), 6.16 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.6$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.73 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.8$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.16 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9.5$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.8$  Hz, 1 H, SCHO), 3.76 (dq,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 9.6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.65 (dddd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.3$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 1 H, ArCH), 3.48 (dq,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 10$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.45 (ddd,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.9$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (d(vt),  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9.5$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

## 5. Experimentalteil

Versuch 63: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{PF}_6$  mit Vinylether (**81**)



110 mg (0.12 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (750 mg, 10.4 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 12 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung des Niederschlages erhält man  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SC}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}_2)]\text{PF}_6$  als braunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird 4-(4-Chloro-phenyl)-2-ethoxy-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran als farbloses Öl isoliert. Die Reinigung des Ru-Komplexes **81** und des freien Thiopyrans **86** erfolgt wie in Versuch 62 beschrieben.

Ausbeute: 52 mg (0.045 mmol) braunes feinkristallines Pulver (38%)

$M = 1006.41 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{ClF}_6\text{OP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 140 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 56.09    H = 5.01    S = 3.19

Gef.: C = 54.52    H = 4.73    S = 3.26

NMR:

Hauptprodukt:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 46.29, 43.14$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 51$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.58 - 7.08$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.98$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.57$  (s, 5 H, Cp),  $4.27$  (m, 1 H, SCHO),  $4.00$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $3.78$  (m, 1 H, ArCH),  $3.56$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $3.17$  (m, 1 H, OCHH),  $2.93$  (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H),  $2.76$  (m, 1 H, OCHH),  $2.40$  (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $2.30$  (m, 2 H, (PCH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $1.08$  (m, 6 H, *chir*C<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>),  $0.68$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 136.0$  (s, SCH=CH),  $120.8$  (s, SCH=CH),  $86.7$  (bs, SCHO),  $85.9$  (s, Cp),  $66.2$  (s, OCH<sub>2</sub>),  $37.3$  (bs, (PCH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $35.5$  (s, ArCH),  $32.1$  (s, ArCHCH<sub>2</sub>),  $31.3$  (bs, *chir*C<sub>b</sub>H),  $30.9$  (s, *chir*C<sub>a</sub>H),  $18.7$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>),  $16.3$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 9$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $14.6$  (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Nebenisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 45.78, 43.86$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 39$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.85$  (m, 1 H, SCH=CH),  $4.76$  (s, 5 H, Cp),  $0.85$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

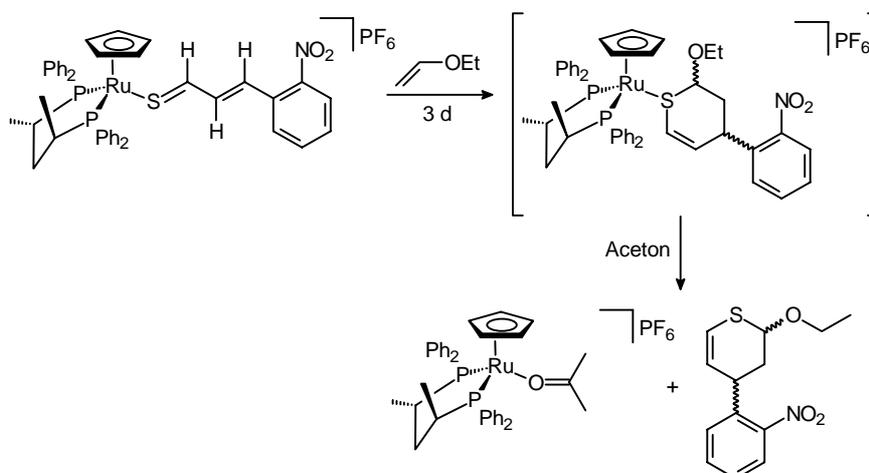
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 135.7$  (s, SCH=CH),  $120.8$  (s, SCH=CH),  $84.7$  (s, Cp),  $65.0$  (s, OCH<sub>2</sub>),  $18.2$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>),  $15.0$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 9$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $14.6$  (s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.44 : 0.30 : 0.26

Nebenprodukt:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.26 - 7.13$  (m, 4 H, Aryl-H), 6.19 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.70 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.1$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.11 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.7$  Hz, 1 H, SCHO), 3.74 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H, OCH<sub>2</sub>HCH<sub>3</sub>), 3.61 (dddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 1 H, ArCH), 3.46 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H, OCH<sub>2</sub>HCH<sub>3</sub>), 2.34 (ddd,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (d(vt),  $^2J_{\text{H-H}} = 13.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.2$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Versuch 64: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$  mit Vinylether  
(82)



130 mg (0.14 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (750 mg, 10.4 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 3 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung des Niederschlages erhält man  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  als hellbraunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Durch Trocknen der vereinigten

Waschflüssigkeiten im Vakuum wird 2-Ethoxy-4-(2-nitro-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran als farbloses Öl isoliert. Die Reinigung des Thiopyrans erfolgt wie in Versuch 62 beschrieben.

Ausbeute: 15 mg (0.055 mmol) farbloses Öl (42%)

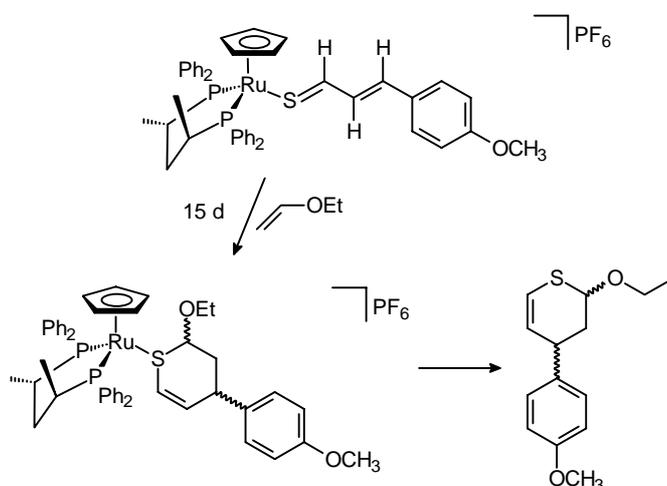
$M = 265.33 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.32 - 7.20$  (m, 4 H, Aryl-H), 6.28 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH), 5.67 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.0 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH), 5.07 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.0 \text{ Hz}$ , 1 H, SCHO), 3.46 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 1 H, OCHHCH<sub>3</sub>), 3.43 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 1 H, OCHHCH<sub>3</sub>), 3.23 (m, 1 H, ArCH), 2.60 (ddd,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.29 (d(vt),  $^2J_{\text{H-H}} = 12.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0 \text{ Hz}$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Versuch 65: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Vinylether  
(83)



## 5. Experimentalteil

---

75 mg (0.076 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (750 mg, 10.4 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 15 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach grünbraun zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung des Niederschlages erhält man  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SC}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2)]\text{PF}_6$  als braunes mikrokristallines Pulver. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird 2-Ethoxy-4-(4-methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran als farbloses Öl isoliert. Die Reinigung des Ru-Komplexes **83** und des freien Thiopyrans **87** erfolgt wie in Versuch 62 beschrieben.

Ausbeute: 45 mg (0.045 mmol) braunes feinkristallines Pulver (59%)

$M = 1001.99 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 137 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.54    H = 5.33    S = 3.20

Gef.: C = 56.29    H = 5.21    S = 3.03

NMR:

Hauptprodukt:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 46.50, 43.29$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 51 \text{ Hz}$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.53 - 7.07$  (m, 24 H, Aryl-H), 5.89 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.80 (m, 1 H, SCH=CH), 4.56 (s, 5 H, Cp), 4.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$  Hz, 1 H, SCHO), 3.84 (m, 1 H, ArCH), 3.73 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.53 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.95 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 2.93 (m, 1 H, OCHH), 2.80 (m, 1 H, OCHH), 2.26 (m, 2 H,  $(\text{PCH})_2\text{CH}_2$ ), 2.23 (m, 2 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.08 (m, 6 H, *chirC<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.54 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 136.0$  (s, SCH=CH), 113.6 (s, SCH=CH), 86.7 (bs, SCHO), 85.8 (s, Cp), 66.0 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 55.5 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 37.2 (bs,  $(\text{PCH})_2\text{CH}_2$ ), 35.6 (s, ArCH), 32.4 (s, ArCHCH<sub>2</sub>), 31.0 (bs, *chirC<sub>b</sub>H*), 25.0 (s, *chirC<sub>a</sub>H*), 18.6 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 16.4 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 9$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.6 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Nebenisomer:

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 46.17, 44.07$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 51$  Hz), -144.1 (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.80$  (m, 1 H, SCH=CH), 4.50 (s, 5 H, Cp), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 135.9$  (s, SCH=CH), 114.7 (s, SCH=CH), 86.2 (bs, SCHO), 85.6 (s, Cp), 66.6 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 55.6 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 15.0 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

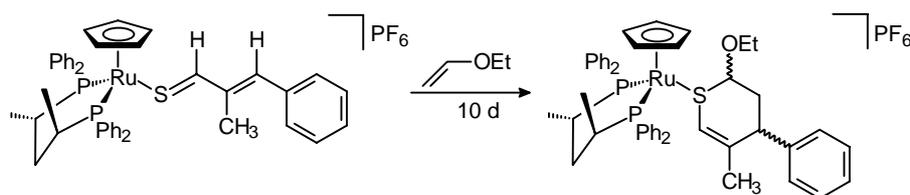
Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.66 : 0.18 : 0.16

## 5. Experimentalteil

Nebenprodukt:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.32 - 7.20$  (m, 4 H, Aryl-H), 6.08 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.65 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.7$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.10 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$  Hz, 1 H, SCH=O), 3.72 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.56 (dddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 1 H, ArCH), 3.43 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.30 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.34 (ddd,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22 (d(vt),  $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.15 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Versuch 66: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Vinylether  
(84)



70 mg (0.077 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-BDPP}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (450 mg, 6.24 mmol) an Ethylvinylether versetzt. Nach 10 Tagen ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 55 mg (0.056 mmol) rotbraunes feinkristallines Pulver (73%)

$M = 985.99$  g/mol

$\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{F}_6\text{OP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 140 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 58.47    H = 5.42    S = 3.25

Gef.: C = 57.27    H = 5.28    S = 3.14

NMR:

Hauptprodukt:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 47.89, 43.14$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 50$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.55 - 7.11$  (m, 25 H, Aryl-H), 4.56 (s, 5 H, Cp), 4.32 (bs, 1 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 3.73 (m, 1 H, *chir* $\text{C}_a\text{H}$ ), 3.51 (m, 1 H, PhCH), 2.99 (m, 1 H, *chir* $\text{C}_b\text{H}$ ), 2.91 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H, OCHH), 2.79 (m, 1 H, SCHO), 2.65 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1 H, OCHH), 2.55 (m, 2 H, PhCH $\text{CH}_2$ ), 2.33 (m, 2 H, (PCH) $_2\text{CH}_2$ ), 1.49 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.05 (m, 6 H, *chir* $\text{C}_{a/b}\text{H}_3$ ), 0.44 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 115.8$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 3$  Hz,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 85.6 (s, Cp), 81.0 (bs, SCHO), 65.8 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 40.9 (s, ArCH), 37.4 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 7$  Hz, (PCH) $_2\text{CH}_2$ ), 31.7 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 3$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 21$  Hz, *chir* $\text{C}_b\text{H}$ ), 31.2 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 26$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 3$  Hz, *chir* $\text{C}_a\text{H}$ ), 30.0 (s, ArCH $\text{CH}_2$ ), 24.2 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 18.8 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir* $\text{C}_b\text{H}_3$ ), 16.2 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 9$  Hz,  $^4J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chir* $\text{C}_a\text{H}_3$ ), 14.5 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Nebenisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 46.67, 41.51$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 50$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.75 - 7.02$  (m, 25 H, Aryl-H), 4.72 (s, 5 H, Cp), 4.12 (bs, 1 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.45 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 0.85 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

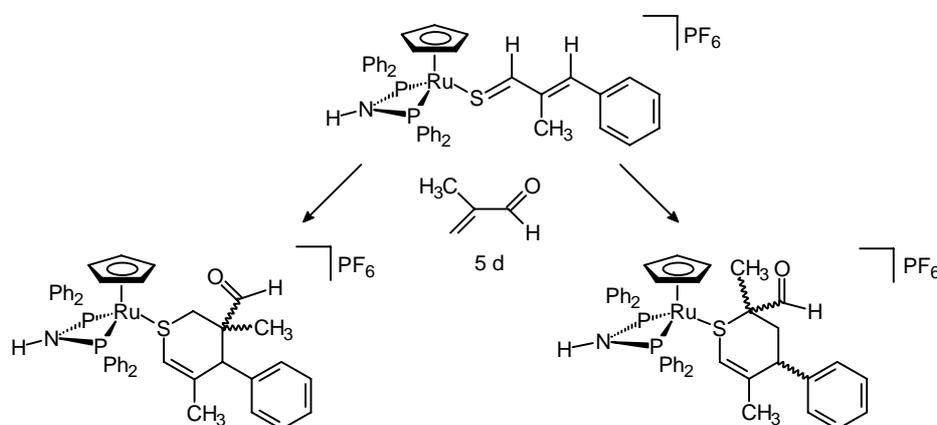
## 5. Experimentalteil

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 118.1$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $84.7$  (s, Cp),  $64.8$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $24.4$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $15.1$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.57 : 0.43

### 5.6.3.2 Umsetzungen mit Methacrolein

Versuch 67: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Methacrolein (**90**)



180 mg (0.20 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (700 mg, 9.98 mmol) an Methacrolein versetzt. Nach 5 Tagen ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 150 mg (0.16 mmol) braunes Pulver (71%)

$M = 928.86$  g/mol

$\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{NOP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $138$  °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 55.60    H = 4.56    N = 1.51    S = 3.45

Gef.: C = 53.18    H = 4.35    N = 1.54    S = 3.04

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 64.45, 61.31$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 88$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.06$  (s, 1 H, CHO),  $7.88 - 6.97$  (m, 25 H, Aryl-H),  $6.22$  (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 5.9$  Hz, 1 H, NH),  $4.96$  (bs, 1 H, SCH),  $4.71$  (s, 5 H, Cp),  $3.09$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$  Hz, 1 H, PhCH),  $1.94$  (dd,  $^2J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.4$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.75$  (dd,  $^2J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.37$  (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $1.02$  (s, 3 H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 197.8$  (s, CHO),  $116.0$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $82.2$  (s, Cp),  $57.4$  (s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $41.8$  (s, ArCH),  $37.7$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $23.3$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $20.3$  (s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

Nebenisomer:

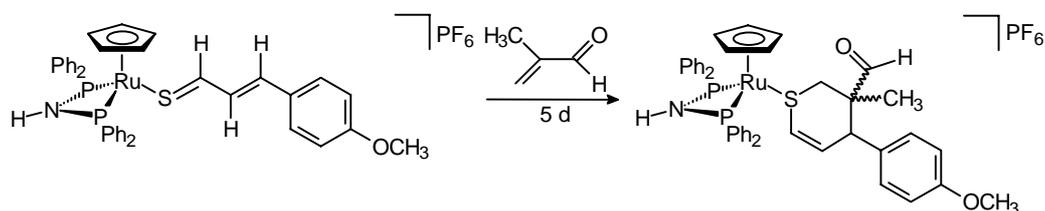
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 66.99, 66.76$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 13$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.18$  (s, 1 H, CHO),  $7.89 - 6.91$  (m, 25 H, Aryl-H),  $6.22$  (m, 1 H, NH),  $5.01$  (bs, 1 H, SCH),  $4.86$  (s, 5 H, Cp),  $3.46$  (m, 1 H, PhCH),  $2.39$  (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.36$  (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $1.02$  (s, 3 H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $198.3$  (s, CHO),  $116.1$  (s, SCH),  $81.8$  (s, Cp),  $43.5$  (s, ArCH),  $38.3$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $23.0$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $20.3$  (s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

Insgesamt 2 Isomere im Verhältnis 0.85 : 0.15

Versuch 68: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Methacrolein (**91**)



200 mg (0.23 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (700 mg, 9.98 mmol) an Methacrolein versetzt. Nach 4 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 160 mg (0.17 mmol) braunes Pulver (74%)

$M = 944.86 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $130 \text{ }^\circ\text{C}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 54.66    H = 4.48    N = 1.48    S = 3.39

Gef.: C = 54.44    H = 4.58    N = 1.53    S = 3.48

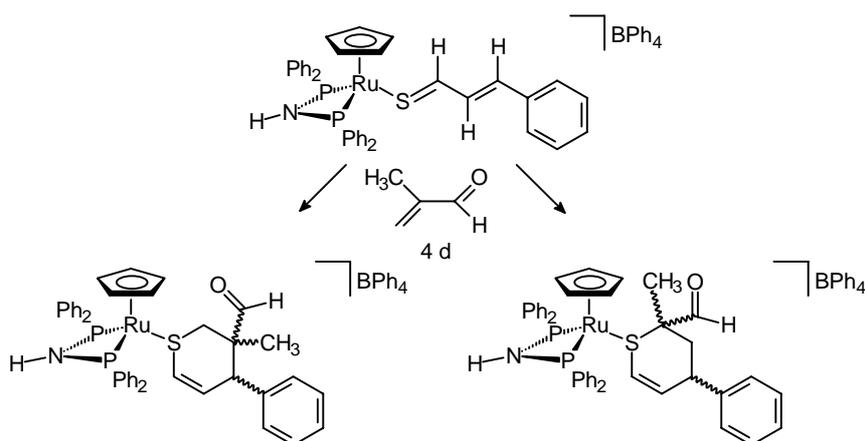
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 67.14$  (s, H-dppa),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.14$  (s, 1 H, CHO),  $7.88 - 6.73$  (m, 24 H, Aryl-H),  $6.15$  (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 6.2 \text{ Hz}$ , 1 H, NH),  $5.78$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH),  $5.53$  (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH),  $4.81$  (s, 5 H, Cp),  $3.71$  (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>),  $3.29$  (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.2 \text{ Hz}$ , 1 H, ArCH),  $2.06$  (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.9 \text{ Hz}$ , 1 H, CH<sub>2</sub>),  $1.80$  (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.6 \text{ Hz}$ , 1 H, CH<sub>2</sub>),  $0.68$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.6$  (s, CHO),  $159.1$  (s, SCH=CH),  $114.0$  (s, SCH=CH),  $82.0$  (s, Cp),  $55.2$  (s,  $\text{OCH}_3$ ),  $48.3$  (s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $45.9$  (s, ArCH),  $41.8$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $19.8$  (s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

Versuch 69: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{BPh}_4$  mit Methacrolein (**92**)



215 mg (0.21 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{BPh}_4$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (740 mg, 10.5 mmol) an Methacrolein versetzt. Nach 4 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 160 mg (0.17 mmol) braunes Pulver (74%)

$M = 1089.10$  g/mol

$\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{BNOP}_2\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $116$  °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 72.79    H = 5.55    N = 1.29    S = 2.94

Gef.: C = 71.76    H = 5.65    N = 1.38    S = 3.39

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 69.20, 68.63$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 90$  Hz).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.20$  (s, 1 H, CHO), 7.77 – 6.95 (m, 45 H, Aryl-H), 6.85 (m, 1 H, NH), 5.82 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.42 (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.88 (s, 5 H, Cp), 3.41 (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$  Hz, 1 H, ArCH), 2.26 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 0.78 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 200.1$  (s, CHO), 136.3 (s, SCH=CH), 122.1 (s, SCH=CH), 82.5 (s, Cp), 48.6 (s, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)), 47.0 (s, ArCH), 41.7 (s, CH<sub>2</sub>), 20.2 (s, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

Nebenisomer:

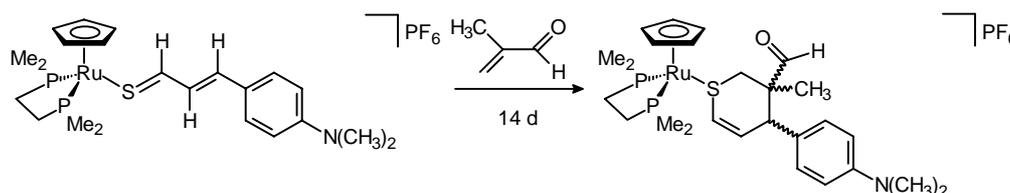
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 66.82, 62.39$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 89$  Hz).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.13$  (s, 1 H, CHO), 7.77 – 6.95 (m, 45 H, Aryl-H), 6.85 (m, 1 H, NH), 6.02 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.46 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.72 (s, 5 H, Cp), 3.36 (m, 1 H, ArCH), 1.83 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.78 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 200.1$  (s, CHO), 136.3 (s, SCH=CH), 122.1 (s, SCH=CH), 83.4 (s, Cp), 48.9 (s, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)), 36.8 (s, ArCH), 35.4 (s, CH<sub>2</sub>), 20.2 (s, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

Insgesamt 2 Isomere im Verhältnis 0.76 : 0.24

Versuch 70: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dmpe})(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  mit Methacrolein (**93**)



80 mg (0.12 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dmpe})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (650 mg, 9.27 mmol) an Methacrolein versetzt. Nach 14 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen. Es ist ein Farbwechsel von blau nach braun festzustellen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 ml Dichlormethan aufgenommen. Durch Zugabe von Ether und Pentan wird das Rohprodukt ausgefällt und durch Waschen mit Diethylether vom überschüssigen Dienophil abgetrennt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether, da sich das Produkt bei der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, 25 cm Säulenlänge, Laufmittel Dichlormethan/Aceton 20:1) zersetzt. Das Produkt wird dann noch zweimal mit Pentan bei tiefer Temperatur gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 40 mg (0.055 mmol) blaubraunes Pulver (45%)

$M = 722.65 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{NOP}_3\text{RuS}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 43.21    H = 5.58    N = 1.94    S = 4.44

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden

NMR:

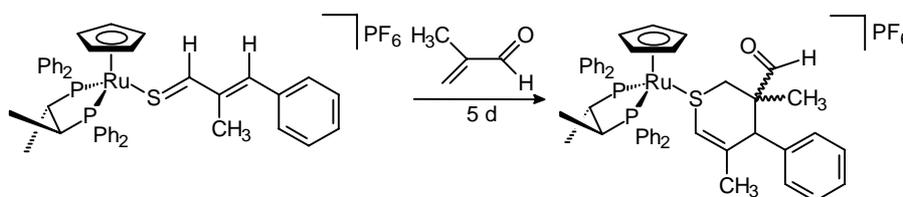
Aufgrund schnell einsetzender Zersetzung des Produktes in Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  war die Messung eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums nicht möglich.

## 5. Experimentalteil

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 51.10, 50.70$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 30$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.54$  (s, 1 H, CHO), 7.06 (m, 2 H, Aryl-H), 6.69 (m, 2 H, Aryl-H), 6.22 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10$  Hz, 1 H, SCH), 6.04 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.05 (s, 5 H, Cp), 3.76 (m, 1 H, ArCH), 2.89 (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.02 (m, 4 H,  $\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}$ ), 1.80 (m, 2 H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.65 - 1.56 (m, 12 H,  $\text{P}_{\text{a/b}}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (s, 3 H,  $\text{SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

Versuch 71: Umsetzung  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Methacrolein (**94**)



90 mg (0.10 mmol)  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (500 mg, 7.14 mmol) an Methacrolein versetzt. Nach 5 Tagen ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach braun festzustellen und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 70 mg (0.072 mmol) orangebraunes Pulver (71%)

$M = 969.95$  g/mol

$\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{F}_6\text{OP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $156$  °C

## CH-Analyse:

Ber.: C = 58.20    H = 5.09    S = 3.31

Gef.: C = 57.56    H = 5.10    S = 3.26

## NMR:

## Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.69, 69.84$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 40$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 9.26$  (s, 1 H, CHO),  $8.11 - 7.08$  (m, 25 H, Aryl-H),  $5.01$  (s, 5 H, Cp),  $4.28$  (s, 1 H, SCH),  $3.45$  (s, 1 H, PhCH),  $3.07$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $2.13$  (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.5$  Hz, 1 H, SCHH),  $2.03$  (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H),  $1.78$  (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 14.1$  Hz, 1 H, SCHH),  $1.29$  (s, 3 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)),  $1.16$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.3$  Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $1.02$  (s, 3 H, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)),  $0.97$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.8$  Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 200.0$  (s, CHO),  $118.7$  (s, SCH),  $84.2$  (s, Cp),  $51.7$  (s, PhCH),  $41.3$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H),  $38.5$  (s, SCH<sub>2</sub>),  $37.6$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H),  $24.7$  (s, SCH=C(CH<sub>3</sub>)),  $20.2$  (s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))  $15.3$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $13.8$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

## Nebenisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.37, 69.24$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 41$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

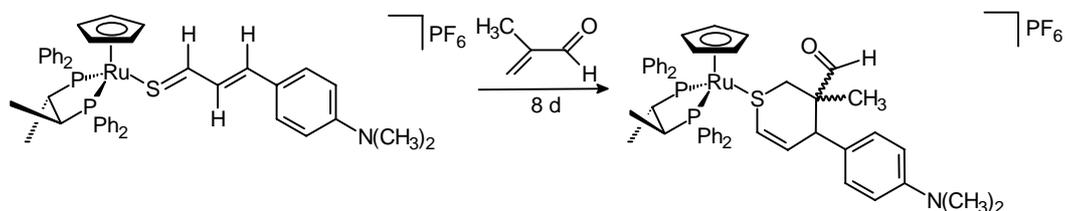
## 5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 9.29$  (s, 1 H, CHO), 8.11 – 7.01 (m, 25 H, Aryl-H), 5.03 (s, 5 H, Cp), 4.02 (s, 1 H, SCH), 3.47 (s, 1 H, PhCH), 3.07 (m, 1 H, *chirC*<sub>a</sub>H), 2.13 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, 1 H, SCHH), 2.03 (m, 1 H, *chirC*<sub>b</sub>H), 1.82 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.4$  Hz, 1 H, SCHH), 1.34 (s, 3 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 1.14 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.3$  Hz, 3 H, *chirC*<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 1.04 (s, 3 H, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)), 0.97 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.1$  Hz, 3 H, *chirC*<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ): 200.3 (s, CHO), 117.8 (s, SCH), 84.3 (s, Cp), 51.8 (s, PhCH), 41.3 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC*<sub>a</sub>H), 38.5 (s, SCH<sub>2</sub>), 37.6 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz, *chirC*<sub>b</sub>H), 24.9 (s, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 19.9 (s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)) 15.3 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC*<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 13.8 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC*<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis: 0.65 : 0.35

Versuch 72: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  mit Methacrolein (**95**)



80 mg (0.086 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 80-fachen Überschuss (470 mg, 6.85 mmol) an Methacrolein versetzt. Es ist ein Farbwechsel von blau nach braun festzustellen. Nach 8 Tagen ist im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 62 mg (0.062 mmol) braunes Pulver (72%)

$M = 998.99$  g/mol

$C_{48}H_{52}F_6NOP_3RuS$

Zersetzungspunkt: 136 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.71    H = 5.25    N = 1.40    S = 3.21

Gef.: C = 57.11    H = 5.23    N = 1.44    S = 3.08

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 81.62, 66.92$  (AB-System,  $J_{A-B} = 40$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 9.28$  (s, 1 H, CHO),  $7.85 - 7.18$  (m, 20 H, Aryl-H),  $6.83$  (d,  $^3J_{H-H} = 10.3$  Hz, 2 H, Aryl-H),  $6.60$  (d,  $^3J_{H-H} = 9.2$  Hz, 2 H, Aryl-H),  $5.67$  (dd,  $^3J_{H-H} = 10.1$  Hz,  $^3J_{H-H} = 3.3$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.69$  (s, 5 H, Cp),  $4.55$  (d,  $^3J_{H-H} = 10.6$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $3.37$  (bd,  $^3J_{H-H} = 3.3$  Hz, 1 H, ArCH),  $2.88$  (s, 6 H,  $N(CH_3)_2$ ),  $2.66$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.22$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $1.99$  (d,  $^2J_{H-H} = 13.4$  Hz, 1 H, SCHH),  $1.13$  (d,  $^2J_{H-H} = 13.4$  Hz, 1 H, SCHH),  $0.97$  (m, 6 H, *chirC<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.94$  (s, 3 H,  $SCH_2C(CH_3)$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 201.4$  (s, CHO),  $150.8$  (s, SCH=CH),  $112.8$  (s, SCH=CH),  $85.1$  (s, Cp),  $46.9$  (s, ArCH),  $42.9$  (s,  $SCH_2$ ),  $40.8$  (s,  $N(CH_3)_2$ ),  $39.7$  (dd,  $^2J_{C-P} = 18$  Hz,  $^1J_{C-P} = 32$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*),  $37.5$  (dd,  $^1J_{C-P} = 30$  Hz,  $^2J_{C-P} = 15$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*),  $20.7$  (s,  $SCH_2C(CH_3)$ ),  $15.2$  (dd,  $^2J_{C-P} = 10$  Hz,  $^3J_{C-P} = 4$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*),  $14.1$  (dd,  $^2J_{C-P} = 10$  Hz,  $^3J_{C-P} = 5$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Nebenisomer:

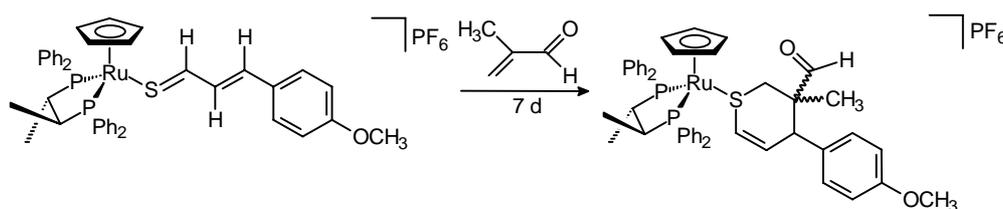
$^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 81.46, 66.38$  (AB-System,  $J_{A-B} = 46$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

## 5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.29$  (s, 1 H, CHO), 7.85 – 7.18 (m, 20 H, Aryl-H), 6.82 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz, 2 H, Aryl-H), 6.60 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.1$  Hz, 2 H, Aryl-H), 5.67 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.72 (s, 5 H, Cp), 4.41 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$  Hz, 1 H, SCH=CH), 3.35 (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.4$  Hz, 1 H, ArCH), 2.88 (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.66 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.22 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 1.99 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz, 1 H, SCHH), 1.10 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.8$  Hz, 1 H, SCHH), 0.97 (m, 6 H, *chirC<sub>a/b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.96 (s, 3 H,  $\text{SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.68 : 0.32

Versuch 73: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Methacrolein (**96**)



75 mg (0.082 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (500 mg, 7.14 mmol) an Methacrolein versetzt. Es ist ein Farbwechsel von violett nach braun festzustellen. Nach 7 Tagen ist im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 51 beschrieben.

Ausbeute: 62 mg (0.062 mmol) braunes Pulver (77%)

$M = 985.95$  g/mol

$\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 139 °C

## CH-Analyse:

Ber.: C = 57.26    H = 5.01    S = 3.25

Gef.: C = 56.98    H = 4.87    S = 2.97

## NMR:

## Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.54, 68.11$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 40$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 9.40$  (s, 1 H, CHO),  $8.08 - 7.34$  (m, 20 H, Aryl-H),  $7.01$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 2 H, Aryl-H),  $6.83$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz, 2 H, Aryl-H),  $5.71$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.90$  (s, 5 H, Cp),  $4.73$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 1 H, SCH),  $3.72$  (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>),  $3.62$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1 H, ArCH),  $3.03$  (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H),  $2.35$  (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H),  $1.91$  (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, 1 H, SCHH),  $1.11$  (m, 1 H, SCHH),  $1.09$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.3$  Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $1.09$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.9$  Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>),  $0.92$  (s, 3 H, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 201.3$  (s, CHO),  $160.0$  (s, SCH=CH),  $114.6$  (s, SCH=CH),  $85.6$  (s, Cp),  $55.5$  (s, OCH<sub>3</sub>),  $49.0$  (s, ArCH),  $42.2$  (s, SCH<sub>2</sub>),  $40.3$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H),  $37.3$  (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H),  $20.4$  (s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))  $15.2$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>),  $14.0$  (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

## Nebenisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.52, 68.04$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 40$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

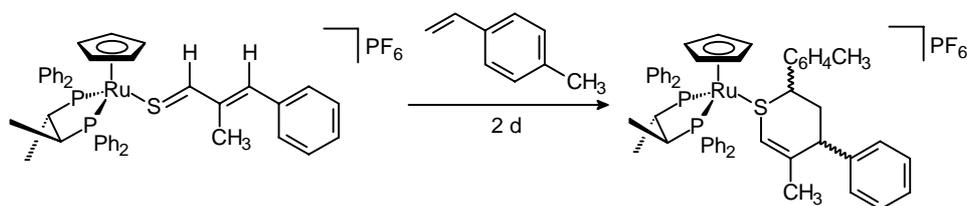
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 9.44$  (s, 1 H, CHO), 8.08 – 7.33 (m, 20 H, Aryl-H), 7.01 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 2 H, Aryl-H), 6.83 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz, 2 H, Aryl-H), 5.65 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.93 (s, 5 H, Cp), 4.69 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$  Hz, 1 H, SCH), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.62 (m, 1 H, ArCH), 3.03 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.35 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 1.91 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, 1 H, SCHH), 1.11 (m, 1 H, SCHH), 1.09 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 1.09 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.9$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.95 (s, 3 H, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 201.4$  (s, CHO), 159.9 (s, SCH=CH), 114.4 (s, SCH=CH), 85.5 (s, Cp), 55.5 (s, OCH<sub>3</sub>), 46.8 (s, ArCH), 42.2 (s, SCH<sub>2</sub>), 40.3 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 37.2 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 20.3 (s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)) 15.1 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 13.7 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Insgesamt 4 Diastereomere im Verhältnis 0.52 : 0.28 : 0.13 : 0.07

### 5.6.3.3 Umsetzungen mit *p*-Methylstyrol

Versuch 74: Umsetzung [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> mit *p*-Methylstyrol (**97**)



75 mg (0.084 mmol) [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (800 mg, 6.76 mmol) an *p*-Methylstyrol versetzt. Nach 2 Tagen ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach gelbbraun zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 ml Dichlormethan aufgenommen. Durch Zugabe von Ether und Pentan wird das Rohprodukt ausgefällt und durch Waschen mit Diethylether vom überschüssigen Dienophil abgetrennt.

Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether, da sich das Produkt bei der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, 25 cm Säulenlänge, Laufmittel Dichlormethan/Aceton 20:1) zersetzt. Das Produkt wird dann noch zweimal mit Pentan bei tiefer Temperatur gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 73 mg (0.062 mmol) braunes Pulver (75%)

M = 1018.04 g/mol

C<sub>52</sub>H<sub>53</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 122 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 61.35    H = 5.25    S = 3.15

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden.

NMR:

Hauptisomer:

<sup>31</sup>P-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 81.18, 70.81 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 39 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.78 – 6.97 (m, 25 H, Aryl-H), 4.53 (bs, 1 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 4.07 (s, 5 H, Cp), 3.70 (m, 1 H, SCHAr), 3.27 (m, 1 H, PhCH), 2.70 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.40 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.27 (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 2.25 (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>), 1.73 (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.31 (s, 3 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 1.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.7 Hz, 6 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 0.81 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.6 Hz, 6 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

## 5. Experimentalteil

---

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 117.2$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 84.9 (s, Cp), 51.0 (s,  $\text{SCHAr}$ ), 42.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 40.8 (s,  $\text{ArCH}$ ), 38.2 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 36.4 (dd,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 23.5 (s,  $\text{ArCH}_3$ ), 21.2 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 16.5 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.8 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Nebenisomer 1:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 80.20$ , 71.52 (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 41$  Hz), -144.1 (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.01$  (s, 5 H, Cp), 2.34 (s, 3 H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.33 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.02 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 12.9$  Hz, 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.69 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 13.0$  Hz, 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 80.4$  (s, Cp), 22.6 (s,  $\text{ArCH}_3$ ), 20.9 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 15.5 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.7 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Nebenisomer 2:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 85.45$ , 73.91 (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 43$  Hz), -144.1 (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.42$  (s, 5 H, Cp), 2.20 (s, 3 H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.36 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1.02 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 12.9$  Hz, 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.48 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 13.0$  Hz, 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 85.6$  (s, Cp).

Nebenisomer 3:

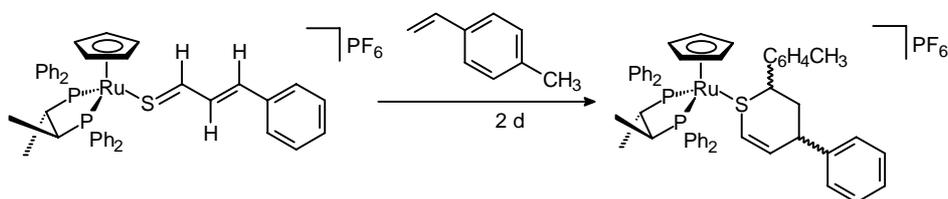
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 77.56$ , 63.57 (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 44$  Hz), -144.1 (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.41$  (s, 5 H, Cp), 2.27 (s, 3 H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.25 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 83.2$  (s, Cp).

Insgesamt 4 Diastereomere im Verhältnis 0.45 : 0.29 : 0.14 : 0.12

Versuch 75: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit *p*-Methylstyrol (**98**)



90 mg (0.099 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 50-fachen Überschuss (600 mg, 5.07 mmol) an *p*-Methylstyrol versetzt. Nach 2 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 74 beschrieben.

Ausbeute: 45 mg (0.045 mmol) braunes Pulver (45%)

$M = 1004.01$  g/mol

$\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $106$  °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 61.01 H = 5.12 S = 3.19

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden.

NMR:

Aufgrund schnell einsetzender Zersetzung des Produktes in Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  war die Messung eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums nicht möglich.

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 85.46, 73.85$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 42$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.14 - 7.05$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.15$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.8$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.97$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.1$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.22$  (s, 5 H, Cp),  $3.76$  (m, 1 H, SCHAR),  $3.46$  (m, 1 H, ArCH),  $3.00$  (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*),  $2.78$  (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*),  $2.29$  (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>),  $2.20$  (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $1.87$  (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>),  $1.06$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$  Hz, 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.90$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$  Hz, 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

Nebenisomer 1:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 80.30, 71.45$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 41$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 4.51$  (s, 5 H, Cp),  $2.23$  (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>),  $1.06$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.6$  Hz, 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*),  $0.76$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.7$  Hz, 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

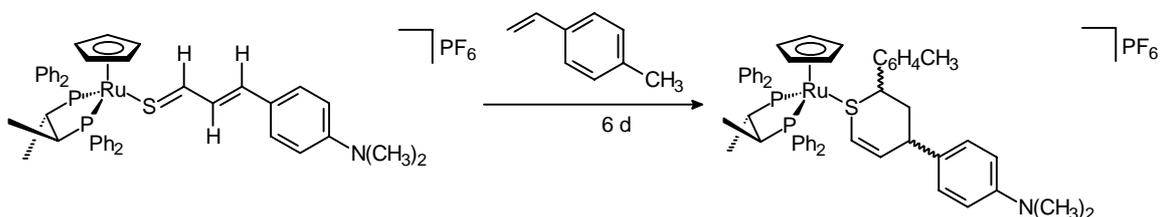
Nebenisomer 2:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 76.84, 70.09$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 43$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.61$  (s, 5 H, Cp),  $2.32$  (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>).

Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.51 : 0.32 : 0.17.

Versuch 76: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  mit *p*-Methylstyrol (**99**)



107 mg (0.12 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (700 mg, 5.92 mmol) an *p*-Methylstyrol versetzt. Nach 6 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und die Farbe der Lösung ändert sich von blau nach blauviolett. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 74 beschrieben.

Ausbeute: 95 mg (0.091 mmol) blauviolett Pulver (76%)

$M = 1047.08 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{NP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $102 \text{ }^\circ\text{C}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 60.80 H = 5.39 N = 1.34 S = 3.06

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden.

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 80.29, 71.46$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 41 \text{ Hz}$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

## 5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 8.16 - 6.59$  (m, 24 H, Aryl-H), 5.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.8$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.96 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.8$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.27 (s, 5 H, Cp), 4.21 (m, 1 H, SCHAR), 3.46 (m, 1 H, ArCH), 3.09 (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.84 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.65 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 2.19 (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>), 2.15 (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.06 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.8$  Hz, 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.90 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.0$  Hz, 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 140.6$  (s, SCH=CH), 126.0 (s, SCH=CH), 91.2 (s, Cp), 41.5 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 39.4 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 36.1 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 21.1 (s, ArCH<sub>3</sub>), 16.0 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.9 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

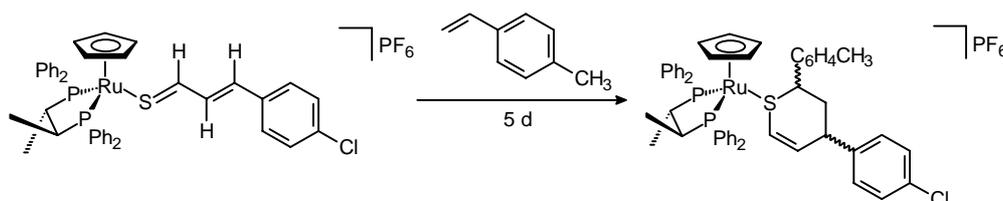
Nebenisomer 1:

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 85.46, 73.85$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 43$  Hz), -144.1 (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 4.51$  (s, 5 H, Cp), 2.80 (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.23 (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>), 1.06 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.3$  Hz, 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.75 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.2$  Hz, 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.60 : 0.40.

Versuch 77: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{PF}_6$  mit *p*-Methylstyrol (**100**)



91 mg (0.099 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 50-fachen Überschuss (600 mg, 5.07 mmol) an *p*-Methylstyrol

versetzt. Nach 5 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 74 beschrieben.

Ausbeute: 55 mg (0.053 mmol) braunes Pulver (54%)

$M = 1038.46 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 120 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 58.99    H = 4.85    S = 3.09

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden.

NMR:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 80.24, 73.48$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 42 \text{ Hz}$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.10 - 7.03$  (m, 24 H, Aryl-H), 5.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.6 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH), 4.96 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.1 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH), 4.51 (s, 5 H, Cp), 3.76 (m, 1 H, SCHAR), 3.43 (m, 1 H, ArCH), 3.00 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.80 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 2.28 (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>), 2.16 (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.06 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.8 \text{ Hz}$ , 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.90 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.9 \text{ Hz}$ , 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 137.6$  (s, SCH=CH), 112.9 (s, SCH=CH), 89.7 (s, Cp), 42.6 (s, CH<sub>2</sub>), 21.1 (s, ArCH<sub>3</sub>), 15.9 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 10 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 5 \text{ Hz}$ , *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.6 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 11 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 4 \text{ Hz}$ , *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Nebenisomer 1:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 85.46, 71.48$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 42$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 4.26$  (s, 5 H, Cp),  $2.22$  (s, 3 H,  $\text{ArCH}_3$ ),  $1.06$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.2$  Hz, 6 H, *chir* $\text{C}_b\text{H}_3$ ),  $0.75$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.9$  Hz, 6 H, *chir* $\text{C}_a\text{H}_3$ ).

Nebenisomer 2:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.90, 76.85$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 37$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 4.60$  (s, 5 H, Cp).

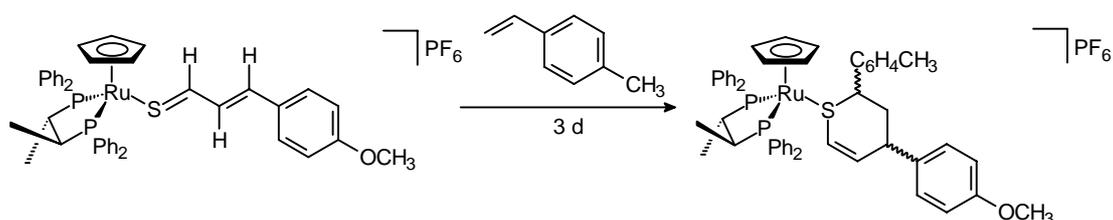
Nebenisomer 3:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 79.91, 69.70$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 39$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 4.29$  (s, 5 H, Cp).

Insgesamt 4 Diastereomere im Verhältnis 0.39 : 0.38 : 0.13: 0.10.

Versuch 78: Umsetzung  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit *p*-Methylstyrol (**101**)



111 mg (0.12 mmol) [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (600 mg, 5.92 mmol) an *p*-Methylstyrol versetzt. Nach 3 Tagen ist ein Farbwechsel von violett nach grünbraun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 74 beschrieben.

Ausbeute: 98 mg (0.095 mmol) braunes Pulver (78%)

M = 1034.04 g/mol

C<sub>52</sub>H<sub>53</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS

Zersetzungspunkt: 118 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 60.40 H = 5.17 S = 3.10

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden.

NMR:

Hauptisomer:

<sup>31</sup>P-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 80.27, 71.48 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 42 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 7.96 – 7.01 (m, 24 H, Aryl-H), 5.89 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, SCH=CH), 4.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.0 Hz, 1 H, SCH=CH), 4.51 (s, 5 H, Cp), 3.76 (m, 1 H, SCHAR), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H, ArCH), 2.99 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.76 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.28 (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>), 2.16 (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 1 H, PhCHCH<sub>2</sub>), 1.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 13.0 Hz, 6 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 0.87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.9 Hz, 6 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

## 5. Experimentalteil

---

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 137.8$  (s, SCH=CH), 114.3 (s, SCH=CH), 82.4 (s, Cp), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 51.0 (s, SCHAR), 40.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 39.5 (s, ArCH), 38.8 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 32$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 36.4 (dd,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 31$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 16$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 21.3 (s, ArCH<sub>3</sub>), 16.0 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 15.0 (dd,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Nebenisomer 1:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 85.47$ , 73.87 (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 42$  Hz), -144.1 (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 4.26$  (s, 5 H, Cp), 3.71 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.22 (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>), 1.02 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 13.3$  Hz, 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.75 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 13.1$  Hz, 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 84.7$  (s, Cp).

Nebenisomer 2:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.96$ , 76.83 (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 42$  Hz), -144.1 (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

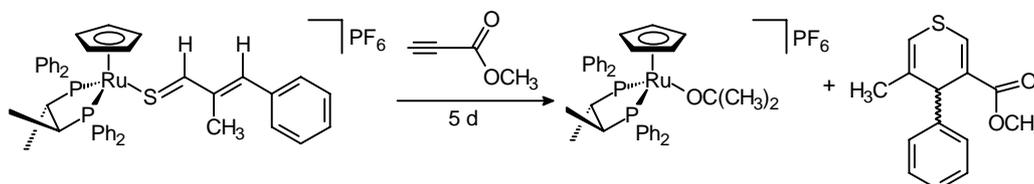
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 4.60$  (s, 5 H, Cp), 3.66 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.19 (s, 3 H, ArCH<sub>3</sub>), 1.02 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 13.0$  Hz, 6 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.60 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 12.8$  Hz, 6 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 84.8$  (s, Cp).

Insgesamt 3 Diastereomere im Verhältnis 0.43 : 0.42 : 0.15.

## 5.6.3.4 Umsetzungen mit Propiolsäuremethylester

Versuch 79: Umsetzung  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Propiolsäuremethylester (**103**)



70 mg (0.079 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (530 mg, 6.29 mmol) an Propiolsäuremethylester versetzt. Nach 5 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und es ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach braun zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung erhält man  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\}]\text{PF}_6$  (**102**) als braunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird 5-Methyl-4-phenyl-4H-thiopyran-3-carbonsäuremethylester als gelbes Öl isoliert. Die Reinigung des freien Thiopyrans erfolgt säulenchromatographisch. Der Rückstand wird hierzu in 1 ml Dichlormethan gelöst und auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule (Länge: 25 cm) aufgebracht. Die stationäre Phase wird mit 100 ml Pentan gewaschen. Danach wird mit Diethylether/Pentan (1:3) eine gelbe Phase eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Verbindung **103** als spektroskopisch sauberes gelbes Öl.

Ausbeute: 15 mg (0.061 mmol) gelbes Öl (77%)

$M = 246.07 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$

NMR:

5-Methyl-4-phenyl-4*H*-thiopyran-3-carbonsäuremethylester:

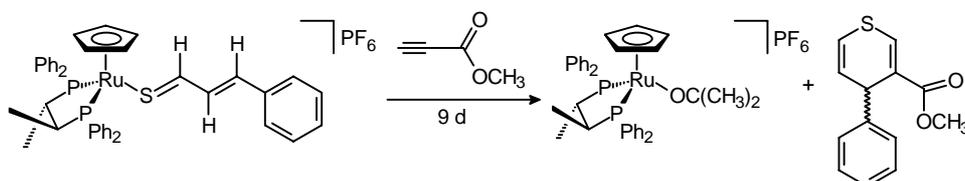
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31$  (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.6$  Hz, 1 H, SCH), 7.14 – 7.06 (m, 5 H, Aryl-H), 6.15 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.5$  Hz, 1 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 4.52 (s, 1 H, PhCH), 3.75 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 3 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)).

[CpRu{(S,S)-Chiraphos}{OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]PF<sub>6</sub>:

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 75.51, 70.70$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 33$  Hz), -144.1 (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.67 - 7.13$  (m, 20 H, Aryl-H), 4.83 (s, 5 H, Cp), 2.72 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.37 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 2.20 (s, 6 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.5$  Hz, 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>), 0.94 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.7$  Hz, 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 80: Umsetzung von [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> mit Propiolsäuremethylester (**104**)



70 mg (0.073 mmol) [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (490 mg, 5.83 mmol) an Propiolsäuremethylester versetzt. Nach 9 Tagen ist im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und es ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 79 beschrieben.

Ausbeute: 15 mg (0.065 mmol) gelbes Öl (89%)

$M = 232.06 \text{ g/mol}$

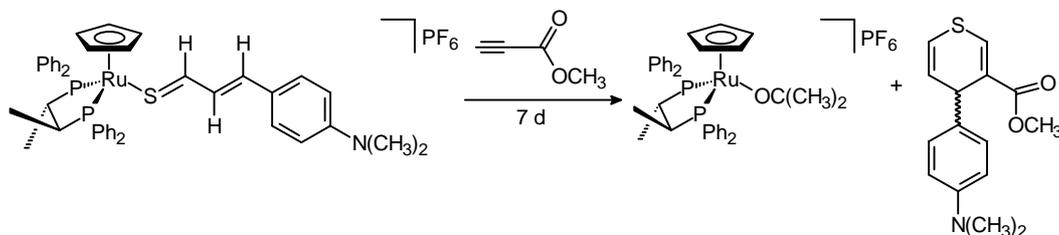
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$

NMR:

4-Phenyl-4*H*-thiopyran-3-carbonsäuremethylester:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 7.64$  (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.6 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH), 7.36 – 7.17 (m, 5 H, Aryl-H), 6.10 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.6 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH), 5.97 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH), 4.67 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.7 \text{ Hz}$ , 1 H, PhCH), 3.65 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ).

Versuch 81: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  mit Propiolsäuremethylester (**105**)



80 mg (0.086 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (580 mg, 6.98 mmol) an Propiolsäuremethylester versetzt. Nach 7 Tagen ist im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und es ist ein Farbwechsel von blau nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 79 beschrieben.

Ausbeute: 17 mg (0.062 mmol) gelbes Öl (72%)

$M = 275.10 \text{ g/mol}$

## 5. Experimentalteil

$C_{15}H_{17}NO_2S$

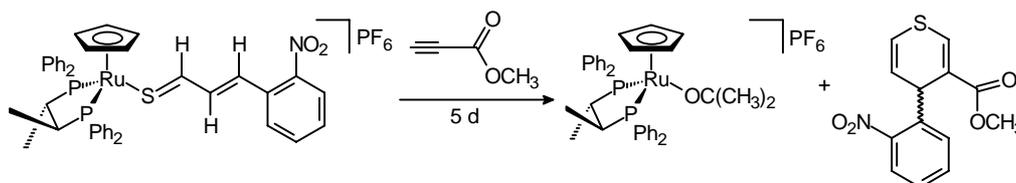
NMR:

4-(4-Dimethylamino-phenyl)-4*H*-thiopyran-3-carbonsäuremethylester:

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.57$  (d,  $^4J_{H-H} = 2.6$  Hz, 1 H, SCH), 7.23 – 7.18 (m, 2 H, Aryl-H), 6.67 – 6.61 (m, 2 H, Aryl-H), 6.06 (dd,  $^3J_{H-H} = 9.7$  Hz,  $^4J_{H-H} = 2.6$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.95 (dd,  $^3J_{H-H} = 9.7$  Hz,  $^3J_{H-H} = 5.9$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.54 (d,  $^3J_{H-H} = 5.9$  Hz, 1 H, ArCH), 3.63 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 2.89 (s, 6 H,  $N(CH_3)_2$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.4$  (s,  $CO_2CH_3$ ), 149.7 (s, Aryl-C), 132.5 (s, SCH=CCO $_2$ CH $_3$ ), 132.5 (s, SCH=CCO $_2$ CH $_3$ ), 128.5 (s, Aryl-C), 125.9 (s, SCH=CH), 124.0 (s, Aryl-C), 113.5 (s, SCH=CH), 112.5 (s, Aryl-C), 51.7 (s,  $CO_2CH_3$ ), 40.6 (s,  $N(CH_3)_2$ ), 38.2 (s, ArCH).

Versuch 82: Umsetzung von  $[CpRu\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(SCHC_2H_2C_6H_4NO_2)]PF_6$  mit Propiolsäuremethylester (**106**)



100 mg (0.11 mmol)  $[CpRu\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(SCHC_2H_2C_6H_4NO_2)]PF_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (720 mg, 8.57 mmol) an Propiolsäuremethylester versetzt. Nach 5 Tagen ist im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und es ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 79 beschrieben.

Ausbeute: 20 mg (0.072 mmol) gelbes Öl (67%)

$M = 277.04$  g/mol

$C_{13}H_{11}NO_4S$

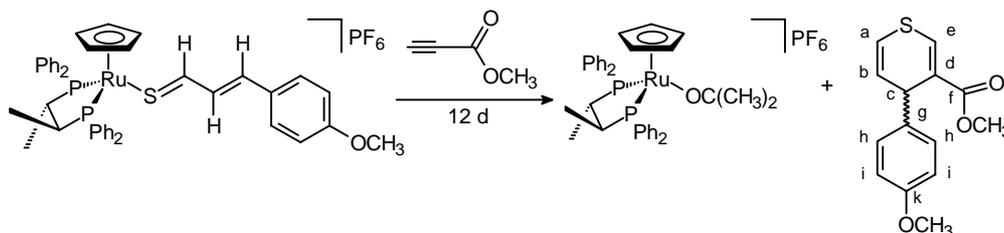
NMR:

4-(2-Nitro-phenyl)-4*H*-thiopyran-3-carbonsäuremethylester:

$^1H$ -NMR ( $D_6$ -Aceton):  $\delta = 7.86$  (d,  $^4J_{H-H} = 2.6$  Hz, 1 H, SCH), 7.77 – 7.34 (m, 5 H, Aryl-H), 6.37 (dd,  $^3J_{H-H} = 9.9$  Hz,  $^4J_{H-H} = 0.8$  Hz,  $^4J_{H-H} = 2.6$  Hz, 1 H, SCH=CH), 6.13 (dd,  $^3J_{H-H} = 10.0$  Hz,  $^3J_{H-H} = 5.5$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.14 (d,  $^3J_{H-H} = 5.3$  Hz,  $^4J_{H-H} = 0.8$  Hz, 1 H, ArCH), 3.53 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

$^{13}C$ -NMR ( $D_6$ -Aceton):  $\delta = 165.0$  (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 131.6 (s, SCH=CCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 128.9 (s, SCH=CH), 116.3 (s, SCH=CH), 52.1 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 35.5 (s, ArCH).

Versuch 83: Umsetzung von [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> mit Propiolsäuremethylester (**107**)



80 mg (0.087 mmol) [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 80-fachen Überschuss (580 mg, 6.98 mmol) an Propiolsäuremethylester versetzt. Nach 12 Tagen ist im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und es ist ein Farbwechsel von violett nach braun zu beobachten. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 79 beschrieben.

Ausbeute: 18 mg (0.069 mmol) gelbes Öl (79%)

M = 262.07 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S

NMR:

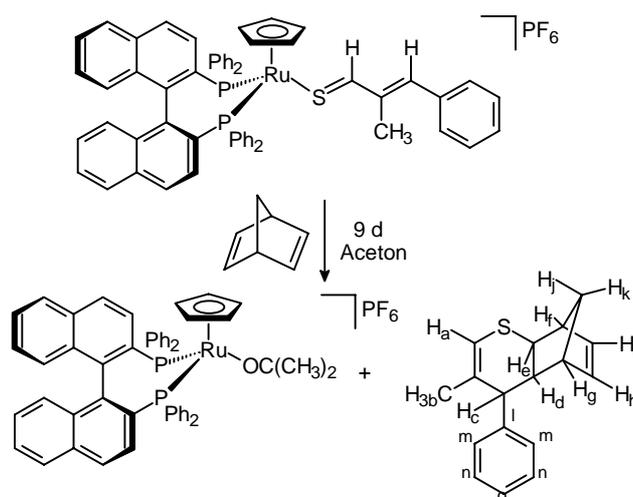
4-(4-Methoxyphenyl)-4*H*-thiopyran-3-carbonsäuremethylester:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.60 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, SCH), 7.28 – 7.25 (m, 2 H, Aryl-H), 6.83 – 6.78 (m, 2 H, Aryl-H), 6.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.8 Hz, 1 H, SCH=CH), 5.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 1 H, SCH=CH), 4.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 1 H, ArCH), 3.75 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.3 (s, C<sub>f</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 158.6 (s, Aryl-C<sub>k</sub>), 136.6 (s, SC<sub>e</sub>H), 131.5 (s, C<sub>d/g</sub>), 131.1 (s, C<sub>d/g</sub>), 128.9 (s, Aryl-C<sub>h</sub>), 125.7 (s, SC<sub>a</sub>H), 123.7 (s, SCH=C<sub>b</sub>H), 113.9 (s, Aryl-C<sub>i</sub>), 55.2 (s, OCH<sub>3</sub>), 51.8 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.4 (s, ArC<sub>c</sub>H).

### 5.6.3.5 Umsetzungen mit Norbornadien

Versuch 84: Umsetzung von [CpRu{(S)-BINAP}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> mit Norbornadien (**109**)



60 mg (0.055 mmol) [CpRu{(S)-Binap}(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 150-fachen Überschuss (610 mg, 6.66 mmol) Norbornadien versetzt.

Nach 9 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung erhält man  $[\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\}]\text{PF}_6$  als hellbraunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird 5-Methyl-6-phenyl-3-thia-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-dien als farbloses Öl isoliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt wie in Versuch 79 beschrieben.

Ausbeute: 7 mg (0.031) farbloses Öl (58%)

$M = 254.11 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}$

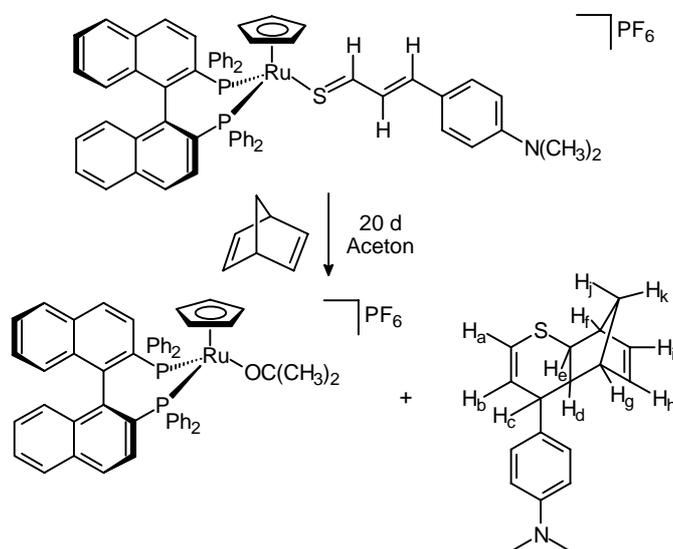
NMR:

5-Methyl-6-phenyl-3-thia-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-dien:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 7.39 - 7.27$  (m, 5 H, Aryl-H), 6.17 (dd,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}_a=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 6.10 (m, 1 H,  $\text{CH}_h=\text{CH}$ ), 6.10 (m, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_i$ ), 3.38 (bd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{PhCH}_c$ ), 3.07 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.7 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}_e$ ), 2.72 (m, 1 H,  $\text{CH}_f$ ), 2.48 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{2j}$ ), 2.33 (m, 1 H,  $\text{CH}_g$ ), 2.26 (ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_d$ ), 1.47 (dd,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.7 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_{3b})$ ), 1.42 (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{2k}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 144.0$  (s, Aryl- $\text{C}_l$ ), 142.5 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 139.8 (s,  $\text{CH}_i$ ), 136.6 (s,  $\text{CH}_h$ ), 129.7 (s, Aryl- $\text{C}_m$ ), 128.6 (s, Aryl- $\text{C}_n$ ), 126.8 (s, Aryl- $\text{C}_o$ ), 117.6 (s,  $\text{SCH}_a$ ), 53.7 (s,  $\text{CH}_d$ ), 52.8 (s,  $\text{SCH}_e$ ), 49.2 (s,  $\text{CH}_f$ ), 48.3 (s,  $\text{PhCH}_c$ ), 47.7 (s,  $\text{CH}_g$ ), 43.9 (s,  $\text{CH}_{2j/k}$ ), 22.83 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_{3b})$ ).

Versuch 85: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  mit Norbornadien (**110**)



50 mg (0.044 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 150-fachen Überschuss (610 mg, 6.66 mmol) Norbornadien versetzt. Nach 20 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 84 beschrieben.

Ausbeute: 6 mg (0.021) farbloses Öl (48%)

$M = 283.14 \text{ g/mol}$

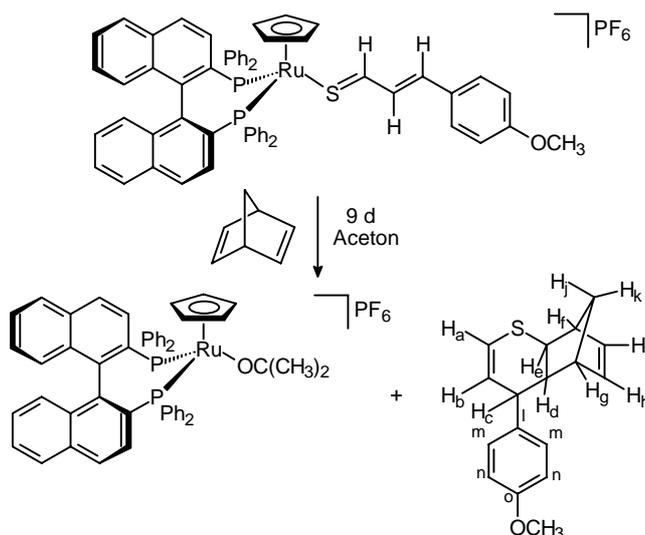
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NS}$

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.10 - 7.07$  (m, 2 H, Aryl-H),  $6.73 - 6.70$  (m, 2 H, Aryl-H),  $6.42$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.8 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}_a=\text{CH}$ ),  $6.27$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.6 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}=\text{CH}_b$ ),  $6.03$  (m, 1 H,  $\text{CH}_h=\text{CH}$ ),  $6.03$  (m, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_i$ ),  $3.09$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}_e$ ),  $2.99$  (d(vt),  $^3J_{\text{H-H}} = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{ArCH}_c$ ),  $2.94$  (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.79$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.2 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_f$ ),  $2.58$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.2 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_g$ ),  $2.47$  (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{2j}$ ),  $1.94$

(ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.1 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_d$ ), 1.51 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{2k}$ ).

Versuch 86: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(S\text{-BINAP})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Norbornadien  
(111)



50 mg (0.045 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S)\text{-Binap}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 150-fachen Überschuss (610 mg, 6.66 mmol) Norbornadien versetzt. Nach 9 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen. Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie in Versuch 84 beschrieben.

Ausbeute: 7 mg (0.026) farbloses Öl (57%)

$M = 270.11 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}$

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.19 - 7.11$  (m, 2 H, Aryl-H), 6.92 – 6.86 (m, 2 H, Aryl-H), 6.47 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}_a=\text{CH}$ ), 6.27 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}=\text{CH}_b$ ), 6.05 (m, 1 H,  $\text{CH}_h=\text{CH}$ ), 6.03 (m, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_i$ ), 3.79 (s, 3

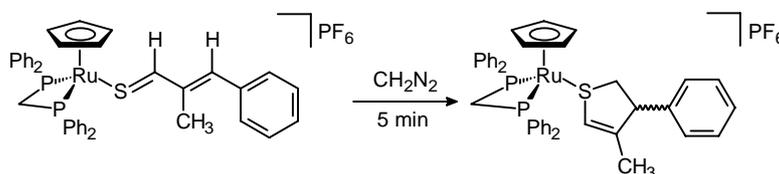
H, OCH<sub>3</sub>), 3.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, SCH<sub>e</sub>), 3.05 (d(vt), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.1 Hz, 1 H, ArCH<sub>c</sub>), 2.80 (m, 1 H, CH<sub>f</sub>), 2.54 (m, 1 H, CH<sub>g</sub>), 2.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 1 H, CH<sub>2j</sub>), 1.96 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, CH<sub>d</sub>), 1.52 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 1 H, CH<sub>2k</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 158.7 (s, Aryl-C<sub>o</sub>), 141.5 (s, Aryl-C<sub>l</sub>), 139.5 (s, CH<sub>i</sub>), 138.0 (s, SCH<sub>a</sub>), 136.4 (s, CH<sub>h</sub>), 129.8 (s, Aryl-C<sub>m</sub>), 128.6 (s, Aryl-C<sub>n</sub>), 124.7 (s, SCH=CH<sub>b</sub>), 114.2 (s, Aryl-CH<sub>n</sub>), 55.5 (s, OCH<sub>3</sub>), 56.9 (s, CH<sub>d</sub>), 49.0 (s, SCH<sub>e</sub>), 48.5 (s, CH<sub>f</sub>), 48.1 (s, PhCH<sub>c</sub>), 46.9 (s, CH<sub>g</sub>), 44.0 (s, CH<sub>2j/k</sub>).

### 5.6.4 [4+1]-Cycloadditionen der Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe

#### 5.6.4.1 Umsetzungen achiraler Thiozimtaldehyd-Komplexe mit Diazomethan

Versuch 87: Umsetzung von [CpRu(dppm)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> mit Diazomethan (**115**)



100 mg (0.12 mmol) [CpRu(dppm)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> werden in 5 ml THF gelöst und mit einem ca. 50-fachen Überschuss (1 ml, 5.82 mmol) etherischer Diazomethanlösung versetzt. Innerhalb von 10 Sekunden ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach braun zu beobachten und man kann eine Gasentwicklung feststellen. Nachdem die Lösung noch 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 ml Dichlormethan aufgenommen. Durch Zugabe von Ether und Pentan wird das Rohprodukt ausgefällt und mit Diethylether gewaschen. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, 25 cm Säulenlänge, Laufmittel Dichlormethan/Diethylether 1:2). Aus dem eingengten Eluat wird durch Zugabe von Diethylether/Pentan das Produkt ausgefällt.

Ausbeute: 75 mg (0.086 mmol) braunes feinkristallines Pulver (74%)

M = 871.81 g/mol

$C_{41}H_{39}F_6P_3RuS$

Zersetzungspunkt: 124 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 56.49    H = 4.51    S = 3.68

Gef.: C = 56.00    H = 4.55    S = 3.44

NMR:

Hauptprodukt:

$^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.15, 7.50$  (AB-System,  $J_{A-B} = 92$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.65 - 6.99$  (m, 25 H, Aryl-H),  $5.43$  (bs, 1 H, SCH),  $5.00$  (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>),  $4.96$  (s, 5 H, Cp),  $4.79$  (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>),  $4.47$  (bs, 1 H, ArCH),  $3.28$  (bd,  $^2J_{H-H} = 15.4$  Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>),  $3.02$  (bd,  $^2J_{H-H} = 15.6$  Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>),  $1.49$  (s, 3 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)).

$^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 121.9$  (s, SCH),  $81.8$  (s, Cp),  $52.8$  (s, ArCH),  $52.0$  (s, SCH<sub>2</sub>),  $45.8$  (t,  $^1J_{C-P} = 23$  Hz, PCH<sub>2</sub>),  $15.2$  (s, SCH=C(CH<sub>3</sub>)).

Nebenprodukt:

$^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 6.94, 6.36$  (AB-System,  $J_{A-B} = 86$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

## 5. Experimentalteil

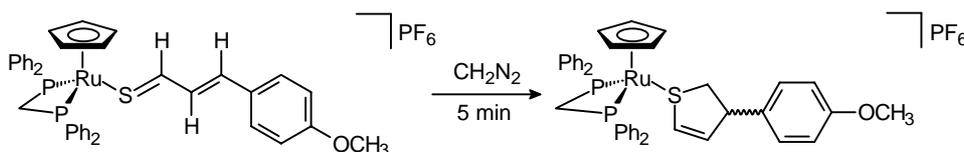
---

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.65 - 6.99$  (m, 25 H, Aryl-H), 5.08 (bs, 1 H, SCH), 4.70 (s, 5 H, Cp), 2.89 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.77 (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 0.94 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 80.6$  (s, Cp), 52.3 (s, ArCH), 52.1 (s,  $\text{SCH}_2$ ), 44.2 (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 23$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ),

Insgesamt 2 Produkte im Verhältnis 0.72 : 0.28

Versuch 88: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Diazomethan  
**(116)**



85 mg (0.097 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (1 ml, 5.82 mmol) etherischer Diazomethanlösung wie in Versuch 87 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 70 mg (0.079 mmol) braunes feinkristallines Pulver (81%)

$M = 887.81$  g/mol

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{OP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 134 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 55.47    H = 4.43    S = 3.61

Gef.: C = 55.96    H = 4.50    S = 3.43

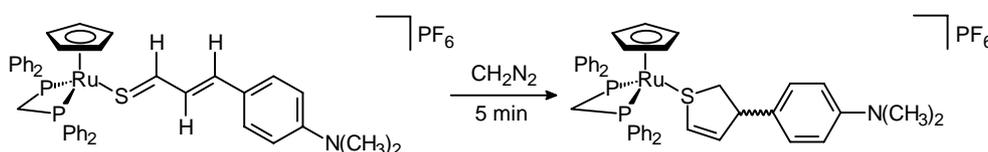
NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.18, 7.67$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 90$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.56 - 6.83$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.78$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $5.76$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.99$  (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>),  $4.97$  (s, 5 H, Cp),  $4.82$  (bs, 1 H, ArCH),  $4.64$  (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>),  $3.70$  (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>),  $3.30$  (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 16.3$  Hz, 1 H, SCHH),  $3.10$  (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 15.8$  Hz, 1 H, SCHH).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 131.1$  (s, SCH=CH),  $126.1$  (s, SCH),  $80.7$  (s, Cp),  $72.5$  (s, ArCH),  $54.5$  (s, OCH<sub>3</sub>),  $52.7$  (s, SCH<sub>2</sub>),  $45.0$  (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 23$  Hz, PCH<sub>2</sub>).

Versuch 89: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  mit Diazomethan  
(117)



95 mg (0.11 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (1 ml, 5.82 mmol) etherischer Diazomethanlösung wie in Versuch 87 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 80 mg (0.089 mmol) gelbes feinkristallines Pulver (83%)

$M = 900.85$  g/mol

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{NP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $138$  °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 56.00 H = 4.70 N = 1.55 S = 3.56

Gef.: C = 54.88 H = 4.87 N = 1.45 S = 3.55

NMR:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 9.01, 7.82$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 91$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

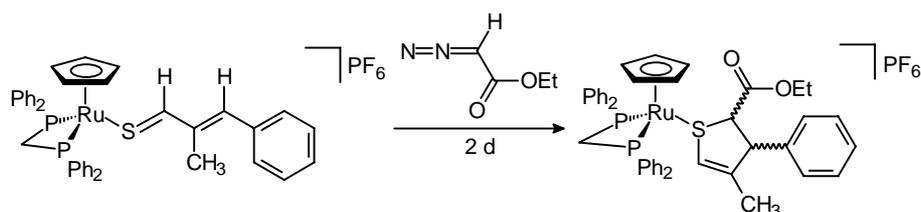
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 7.79 - 7.23$  (m, 20 H, Aryl-H),  $6.45 - 6.34$  (m, 4 H, Aryl-H),  $5.95$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $5.93$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $5.32$  (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>),  $5.24$  (s, 5 H, Cp),  $5.02$  (bs, 1 H, ArCH),  $4.88$  (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>),  $3.42$  (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 16.1$  Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>),  $3.21$  (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 16.1$  Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>),  $2.86$  (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 133.7$  (s, SCH=CH),  $127.8$  (s, SCH),  $82.7$  (s, Cp),  $74.1$  (d,  $^4J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, ArCH),  $53.8$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, SCH<sub>2</sub>),  $45.8$  (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 23$  Hz, PCH<sub>2</sub>),  $40.4$  (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 5.6.4.2 Umsetzungen achiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazoessigester

Versuch 90: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Diazoessigester

(120)



110 mg (0.13 mmol) [CpRu(dppm)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> werden mit einem ca. 5-fachen Überschuss (500 mg, 4.38 mmol) Diazoessigester wie in Versuch 87 beschrieben, aber mit einer Reaktionszeit von 2 Tagen, umgesetzt.

Ausbeute: 40 mg (0.043 mmol) braunes feinkristallines Pulver (33%)

M = 927.87 g/mol

C<sub>44</sub>H<sub>43</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS

CH-Analyse:

Ber.: C = 56.96    H = 4.67    S = 3.46

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHS-Analyse erhalten werden.

NMR:

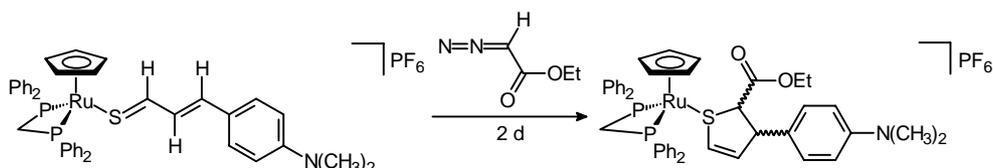
<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.63, 0.42 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 92 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.59 – 6.99 (m, 25 H, Aryl-H), 5.64 (bs, 1 H, SCH), 5.27 (s, 5 H, Cp), 5.00 (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>), 4.79 (m, 1 H, PCH<sub>2</sub>), 4.72 (bs, 1 H, ArCH), 4.23 (bs, 1 H, SCHCO<sub>2</sub>Et), 4.18 (m, 1 H, OCHH), 4.13 (m, 1 H, OCHH), 1.54 (s, 3 H, SCH=C(CH<sub>3</sub>)), 1.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Aufgrund schnell eintretender Zersetzung des Komplexes **120** in diversen Lösungsmitteln konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum angefertigt werden.

Versuch 91: Umsetzung von [CpRu(dppm)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> mit Diazoessigester  
(**121**)

## 5. Experimentalteil



150 mg (0.16 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 5-fachen Überschuss (500 mg, 4.38 mmol) Diazoessigester wie in Versuch 87 beschrieben, aber mit einer Reaktionszeit von 2 Tagen, umgesetzt.

Ausbeute: 55 mg (0.057 mmol) braunes feinkristallines Pulver (35%)

$M = 972.91 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{RuS}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 55.55    H = 4.77    N = 1.44    S = 3.30

Aufgrund von nicht abtrennbaren Nebenprodukten konnte keine korrekte CHNS-Analyse erhalten werden.

NMR:

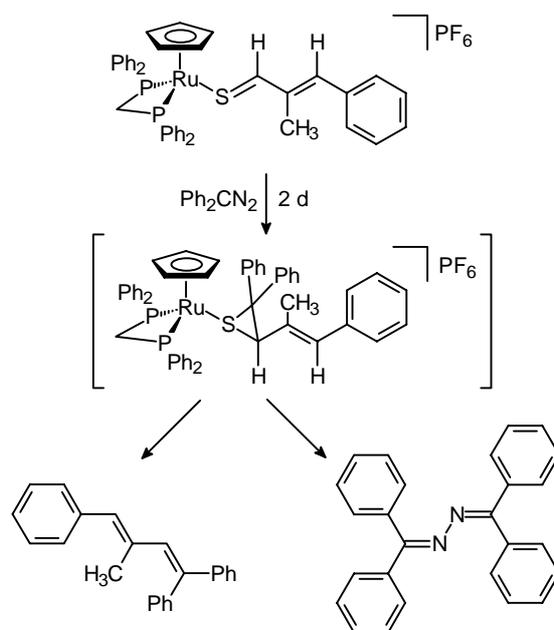
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.32, 7.35$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 91 \text{ Hz}$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 7.81 - 7.23$  (m, 20 H, Aryl-H),  $6.48 - 6.37$  (m, 4 H, Aryl-H),  $5.97$  (bs, 1 H,  $\text{SCH}=\text{CH}$ ),  $5.45$  (m, 1 H,  $\text{PCH}_2$ ),  $5.35$  (s, 5 H, Cp),  $5.24$  (m, 1 H,  $\text{SCH}=\text{CH}$ ),  $4.85$  (m, 1 H,  $\text{PCH}_2$ ),  $4.66$  (m, 1 H, ArCH),  $3.93$  (m, 1 H,  $\text{OCHH}$ ),  $3.80$  (m, 1 H,  $\text{OCHH}$ ),  $3.74$  (m, 1 H,  $\text{SCHCO}_2\text{Et}$ ),  $2.88$  (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.08$  (m, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Aufgrund schnell eintretender Zersetzung des Komplexes **121** in diversen Lösungsmitteln konnte kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum angefertigt werden.

### 5.6.4.3 Umsetzungen achiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diphenyldiazomethan

Versuch 92: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Diphenyldiazomethan (**124**)



100 mg (0.12 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  werden in 7 ml THF gelöst und mit einem 5-fachen Überschuss (115 mg, 0.58 mmol) an Diphenyldiazomethan versetzt. Nach 2 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und es ist ein Farbwechsel von dunkelrot nach orange zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung erhält man einen nicht näher identifizierbaren Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{THF})]\text{PF}_6$  als braunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird ein gelbes Öl isoliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch. Der Rückstand wird hierzu in

## 5. Experimentalteil

---

1 ml Dichlormethan gelöst und auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule (Länge: 25 cm) aufgebracht. Danach wird mit Diethylether/Pentan (1:3) eine gelbe Phase eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene gelbe Rückstand aus Diethylether/Pentan umkristallisiert. Man erhält weiße (farblose) Kristalle und eine gelbe Lösung, die abdekantiert wird. Die gelbe Lösung wird trockengezogen und wieder in warmem Pentan gelöst. Durch Abkühlen dieser Lösung auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhält man gelbe Kristalle.

*N,N'*-Dibenzhydryliden-hydrazin (farblose Kristalle):

$M = 360.16\text{ g/mol}$

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$

Zersetzungspunkt:  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 86.64    H = 5.59    N = 7.77

Gef.: C = 86.70    H = 5.90    N = 7.40

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.58 - 7.22$  (m, 20 H, Aryl-H).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 360.1 (44) [ $\text{M}^+$ ], 283.1 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 165.1 (45) [ $\text{Ph}_2\text{C}^+ - \text{H}$ ], 77.1 (80) [ $\text{Ph}^+$ ].

(4,4-Diphenyl-buta-2-methyl-1,3-dienyl)-benzol (gelbe Kristalle):

$M = 296.16\text{ g/mol}$

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}$

Zersetzungspunkt:  $116\text{ }^{\circ}\text{C}$

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.59 - 7.02$  (m, 15 H, Aryl-H), 7.08 (m, 2 H, Aryl-H), 6.79 (s, 1 H,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 6.61 (s, 1 H, PhCH), 1.65 (s, 3 H, PhCHC(CH<sub>3</sub>)).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 133.9$  (s,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 133.7 (s, PhCH), 18.3 (s, PhCHC(CH<sub>3</sub>)).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 296.1 (100) [ $\text{M}^+$ ], 167.1 (19) [ $\text{Ph}_2\text{C}^+$ ], 105.1 (25) [ $\text{PhCHCH}_3^+$ ].

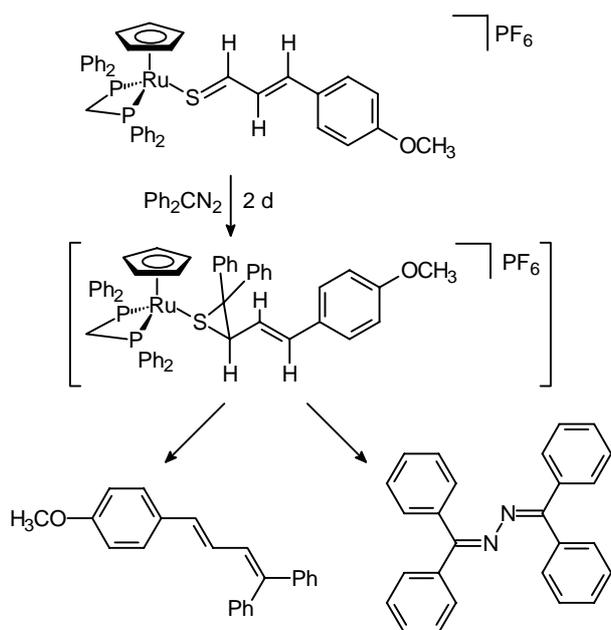
[CpRu(dppm)(THF)]PF<sub>6</sub>:

NMR:

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 9.52$  (s, dppm), -144.9 (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 7.51 - 7.29$  (m, 20 H, Aryl-H), 5.79 – 5.67 (m, 1 H, P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.15 – 5.06 (m, 1 H, P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.78 (s, 5 H, Cp), 3.61 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>).

Versuch 93: Umsetzung von [CpRu(dppm)(SCHC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> mit  
Diphenyldiazomethan (**125**)



140 mg (0.16 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden in 7 ml THF gelöst und mit einem 5-fachen Überschuss (160 mg, 0.82 mmol) an Diphenyldiazomethan versetzt. Nach 2 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und es ist ein Farbwechsel von violett nach orange zu beobachten. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Versuch 92 beschrieben. Man erhält *N,N'*-Dibenzhydrylidenehydrazin (farblose Kristalle), identisch mit dem Produkt aus Versuch 92.

[4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-methylether (gelbe Kristalle):

$M = 312.15 \text{ g/mol}$

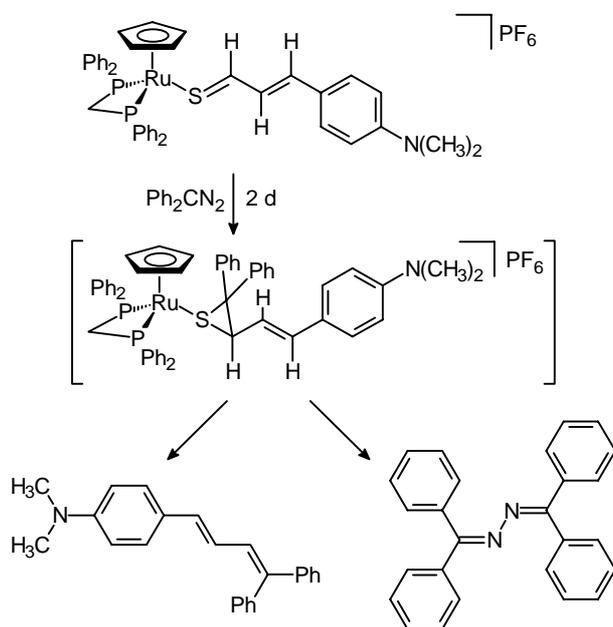
$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$

Zersetzungspunkt:  $165 \text{ }^\circ\text{C}$

NMR:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.48 - 7.29$  (m, 12 H, Aryl-H), 7.08 (m, 2 H, Aryl-H), 7.01 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.83 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 6.78 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.0 \text{ Hz}$ , 1 H, ArCH), 3.77 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ).

Versuch 94: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  mit  
Diphenyldiazomethan (**126**)



145 mg (0.16 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit einem 5-fachen Überschuss (160 mg, 0.82 mmol) an Diphenyldiazomethan versetzt. Nach 2 Tagen ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Edukt mehr zu erkennen und es ist ein Farbwechsel von blau nach gelbbraun zu beobachten. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Versuch 92 beschrieben. Man erhält  $N,N'$ -Dibenzhydrylidenhydrazin (farblose Kristalle), identisch mit dem Produkt aus Versuch 92.

[4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (gelbe Kristalle):

$M = 325.18 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}$

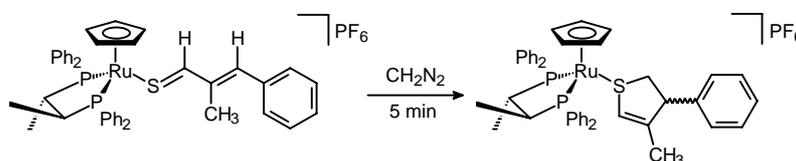
Zersetzungspunkt:  $187 \text{ }^\circ\text{C}$

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.51 - 7.29$  (m, 12 H, Aryl-H), 7.22 (m, 2 H, Aryl-H), 6.91 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.72 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 1 H,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 6.71 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$  Hz, 1 H, ArCH), 2.95 (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### 5.6.4.4 Umsetzungen chiraler Thiozimaldehyd-Komplexe mit Diazomethan

Versuch 95: Umsetzung  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit Diazomethan (**129**)



135 mg (0.15 mmol)  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  mit einem ca. 50-fachen Überschuss (1.5 ml, 7.58 mmol) etherischer Diazomethanlösung wie in Versuch 87 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 110 mg (0.12 mmol) gelbes feinkristallines Pulver (79%)

$M = 913.89$  g/mol

$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt: 147 °C

CH-Analyse:

Ber.: C = 57.83 H = 4.96 S = 3.51

Gef.: C = 56.38 H = 5.09 S = 3.86

NMR:

Hauptprodukt:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.99, 64.25$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 41$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.04 - 6.63$  (m, 25 H, Aryl-H), 5.46 (bs, 1 H, SCH), 4.68 (s, 5 H, Cp), 4.26 (bs, 1 H, ArCH), 3.35 (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 15.8$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.94 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.59 (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 16.4$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.43 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 1.51 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 0.98 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.5$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.89 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 122.5$  (s, SCH), 85.4 (s, Cp), 79.6 (d,  $^4J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, ArCH), 52.0 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $\text{SCH}_2$ ), 39.6 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 39$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 37.5 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 15.5 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.9 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 14.5 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Nebenprodukt:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.46, 68.17$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 39$  Hz),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

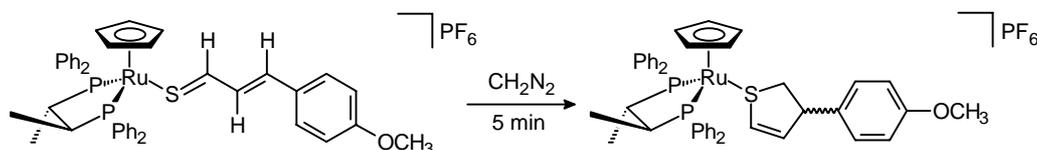
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.04 - 6.63$  (m, 25 H, Aryl-H), 5.54 (bs, 1 H, SCH), 4.81 (bs, 1 H, ArCH), 4.71 (s, 5 H, Cp), 3.33 (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 16.8$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.83 (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 17.0$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.76 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.50 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 1.45 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 0.85 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.3$  Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 0.62 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.5$  Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 123.0$  (s, SCH), 86.1 (s, Cp), 72.1 (s, ArCH), 53.0 (s,  $\text{SCH}_2$ ), 39.4 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 39$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 36.7 (dd,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 30$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 15.3 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 15.1 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 17$  Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.4 (dd,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.51 : 0.49

## 5. Experimentalteil

Versuch 96: Umsetzung von  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SC}_3\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Diazomethan (**130**)



115 mg (0.13 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden mit einem ca. 50-fachen Überschuss (1.5 ml, 8.73 mmol) etherischer Diazomethanlösung wie in Versuch 87 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 90 mg (0.098 mmol) oranges feinkristallines Pulver (78%)

$M = 913.89 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{OP}_3\text{RuS}$

Zersetzungspunkt:  $126 \text{ }^\circ\text{C}$

CH-Analyse:

Ber.: C = 56.83    H = 4.88    S = 3.45

Gef.: C = 56.26    H = 5.04    S = 2.92

NMR:

Hauptprodukt:

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 81.76, 68.19$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 41 \text{ Hz}$ ),  $-144.1$  (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 8.05 - 6.48$  (m, 24 H, Aryl-H),  $5.76$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}=\text{CH}$ ),  $5.69$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.5 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{SCH}=\text{CH}$ ),  $4.68$  (s, 5 H, Cp),  $4.57$  (m, 1 H, ArCH),  $3.74$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3.34$  (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 16.2 \text{ Hz}$ , 1 H,

SCH<sub>2</sub>), 2.91 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 3.04 (bd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 16.7 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.75 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 0.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.3 Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*), 0.83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.3 Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 123.5 (s, SCH), 86.2 (s, Cp), 77.5 (s, ArCH), 55.2 (s, OCH<sub>3</sub>), 53.0 (s, SCH<sub>2</sub>), 39.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 19 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 39 Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 36.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 30 Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 15.2 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 17 Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15 Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Nebenprodukt:

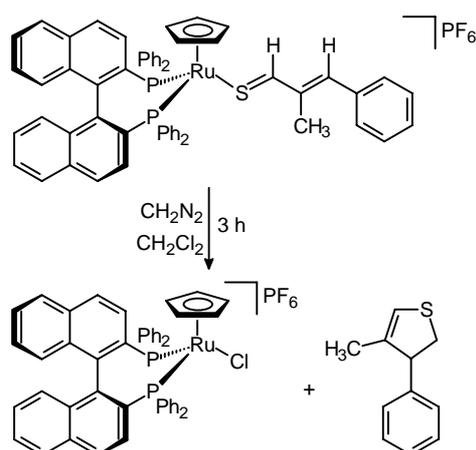
<sup>31</sup>P-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 81.51, 64.48 (AB-System, J<sub>A-B</sub> = 39 Hz), -144.1 (sept, <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> = 720 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 8.05 – 6.48 (m, 24 H, Aryl-H), 5.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 1 H, SCH=CH), 5.80 (bd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 1 H, SCH=CH), 5.04 (bs, 1 H, ArCH), 4.67 (s, 5 H, Cp), 3.83 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.24 (bd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 18.5 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.89 (m, 1 H, *chirC<sub>a</sub>H*), 2.63 (bd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 18.2 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.55 (m, 1 H, *chirC<sub>b</sub>H*), 0.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.4 Hz, 3 H, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 0.62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.6 Hz, 3 H, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 122.5 (s, SCH), 85.4 (s, Cp), 69.4 (s, ArCH), 55.5 (s, OCH<sub>3</sub>), 42.3 (s, SCH<sub>2</sub>), 41.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 19 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 39 Hz, *chirC<sub>a</sub>H*), 37.4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 30 Hz, *chirC<sub>b</sub>H*), 15.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 17 Hz, *chirC<sub>a</sub>H<sub>3</sub>*), 14.6 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15 Hz, *chirC<sub>b</sub>H<sub>3</sub>*).

Insgesamt 2 Diastereomere im Verhältnis 0.54 : 0.46

Versuch 97: Umsetzung von [CpRu(*S*-BINAP)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> mit Diazomethan  
(131)



100 mg (0.091 mmol) [CpRu(*S*-BINAP)(SCHC(CH<sub>3</sub>)CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit einem ca. 50-fachen Überschuss (1 ml, 5.05 mmol) etherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 3 Stunden ist ein Farbwechsel der Lösung von dunkelrot nach orange und das Ausfallen eines gelben Niederschlages zu beobachten. Die Lösung wird vom Feststoff abgetrennt, und dieser noch zweimal mit 15 ml Diethylether gewaschen. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird 4-Methyl-3-phenyl-2,3-dihydro-thiophen als oranges Öl isoliert. Die Reinigung des freien Thiophens erfolgt säulenchromatographisch. Der Rückstand wird hierzu in 1 ml Dichlormethan gelöst und auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule (Länge: 25 cm) aufgebracht. Die stationäre Phase wird mit 100 ml Pentan gewaschen. Danach wird mit Diethylether/Pentan (1:3) eine orange Phase eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Verbindung **131** als spektroskopisch sauberes oranges Öl.

Die Reinigung des Feststoffes erfolgt ebenfalls durch Säulenchromatographie (Kieselgel, 25 cm Säulenlänge, Laufmittel Dichlormethan/Aceton 20:1). Aus dem eingeeengten Eluat wird durch Zugabe von Ether/Pentan das Produkt ausgefällt.

Ausbeute: 13 mg (0.074mmol) oranges Öl (81%)

M = 176.07 g/mol

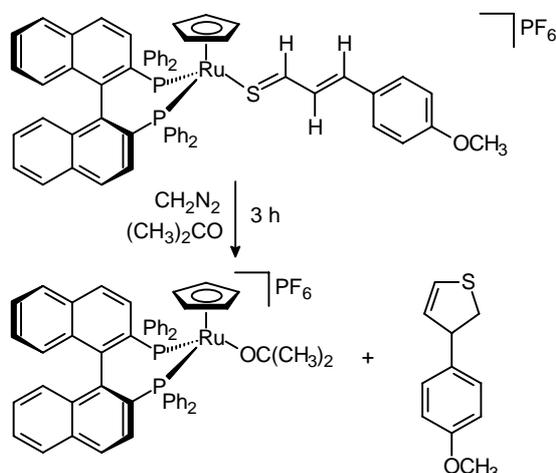
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>S

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.41 - 7.12$  (m, 5 H, Aryl-H), 5.86 (bs, 1 H, SCH), 4.71 (s, 1 H, PhCH), 3.92 (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 17.0$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.43 (bd,  $^2J_{\text{H-H}} = 16.2$  Hz, 1 H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.82 (s, 3 H,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 139.1$  (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 121.7 (s, SCH), 83.8 (s, PhCH), 58.3 (s,  $\text{SCH}_2$ ), 16.1 (s,  $\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

Versuch 98: Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{S-BINAP})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  mit Diazomethan  
(132)



50 mg (0.045 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{S-BINAP})(\text{SCHC}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$  werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einem ca. 50-fachen Überschuss (1 ml, 5.05 mmol) etherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 3 Stunden ist ein Farbwechsel der Lösung von violett nach gelb zu beobachten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Rückstand mit Diethylether versetzt. Durch Ultraschallbehandlung erhält man  $[\text{CpRu}(\text{S-BINAP})\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\}]\text{PF}_6$  als hellbraunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Aus der etherischen Waschflüssigkeit kann 3-(4-Methoxy-phenyl)-2,3-dihydro-thiophen als gelbes Öl isoliert werden. Die Reinigung des Produktes erfolgt wie in Versuch 88 beschrieben.

Ausbeute: 5 mg (0.026) gelbes Öl (57%)

$M = 192.06$  g/mol

$C_{11}H_{12}OS$

NMR:

3-(4-Methoxy-phenyl)-2,3-dihydro-thiophen:

$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 7.20 - 7.14$  (m, 2 H, Aryl-H), 6.84 – 6.81 (m, 2 H, Aryl-H), 6.13 (dd,  $^3J_{H-H} = 9.9$  Hz,  $^4J_{H-H} = 2.4$  Hz, 1 H, SCH), 5.70 (dd,  $^3J_{H-H} = 9.9$  Hz,  $^3J_{H-H} = 2.6$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.15 (m, 1 H, ArCH), 3.77 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 3.48 (m, 2 H,  $SCH_2$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 135.0$  (s, SCH=CH), 118.2 (s, SCH), 79.5 (s, PhCH), 57.2 (s,  $SCH_2$ ), 54.3 (s,  $OCH_3$ ).

$[CpRu(S-BINAP)\{OC(CH_3)_2\}]PF_6$ :

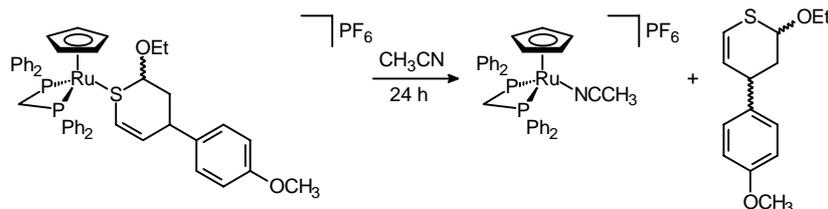
$^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 54.21, 46.23$  (AB-System,  $J_{A-B} = 48$  Hz), -144.1 (sept,  $^1J_{P-F} = 720$  Hz,  $PF_6^-$ ).

$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 7.73 - 6.64$  (m, 32 H, Aryl-H), 5.30 (s, 5 H, Cp), 2.12 (s, 6 H,  $(CH_3)_2CO$ ).

### 5.6.5 Abspaltung der Cycloadditionsprodukte

Versuch 99: Darstellung von 2-Ethoxy-4-(4-Methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2H-thiopyran

(135)



350 mg (0.36 mmol)  $[CpRu(dppm)(C_{14}H_{18}O_2S)]PF_6$  werden in 10 ml Acetonitril 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. . Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der

erhaltene Rückstand mit Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung des Niederschlages erhält man  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$  als hellbraunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird von 2-Ethoxy-4-(4-Methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran als farbloses Öl isoliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch. Der Rückstand wird hierzu in 1 ml Dichlormethan gelöst und auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule aufgebracht. Die stationäre Phase wird mit 100 ml Pentan gewaschen. Danach wird mit Diethylether/Pentan (1:3) eine farblose Phase eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Verbindung **135** als spektroskopisch sauberes farbloses Öl.

Ausbeute: 73 mg (0.29 mmol) farbloses Öl (81%)

$M = 250.10 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$

NMR:

Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.13$  (m, 2 H, Aryl-H), 6.82 (m, 2 H, Aryl-H), 6.13 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH), 5.70 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 0.6 \text{ Hz}$ , 1 H, SCH=CH), 5.15 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.8 \text{ Hz}$ , 1 H, SCHO), 3.77 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.73 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 1 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.62 (dddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1 H, ArCH), 3.50 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 1 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.42 (ddd,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 0.6 \text{ Hz}$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.15 (d(vt),  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1 \text{ Hz}$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

## 5. Experimentalteil

---

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.2$  (s, arom. CH),  $128.7$  (s, arom. CH),  $125.6$  (s, SCH=CH),  $119.6$  (s, SCH=CH),  $114.7$  (s, arom. CH),  $114.2$  (s, arom. CH),  $80.9$  (s, SCHO),  $65.5$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $55.7$  (s,  $\text{OCH}_3$ ),  $40.5$  (s, ArCH),  $39.1$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $15.5$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.16$  (m, 2 H, Aryl-H),  $6.82$  (m, 2 H, Aryl-H),  $6.08$  (d(vt),  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.1$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $5.82$  (dd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 10.3$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1 H, SCH=CH),  $4.85$  (d(vt),  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4.4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz, 1 H, SCHO),  $3.90$  (dq,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $3.75$  (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3.64$  (dddd,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4.6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 12.2$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1 H, ArCH),  $3.45$  (dq,  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $2.32$  (d(vt),  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4.5$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4.8$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.01$  (d(vt),  $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 12.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.25$  (t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.3$  (s, arom. CH),  $128.6$  (s, arom. CH),  $125.8$  (s, SCH=CH),  $117.5$  (s, SCH=CH),  $114.3$  (s, arom. CH),  $113.7$  (s, arom. CH),  $78.2$  (s, SCHO),  $64.5$  (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $55.4$  (s,  $\text{OCH}_3$ ),  $38.1$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $35.0$  (s, ArCH),  $15.0$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Acetonitril-Komplex:

Ausbeute: 238 mg (0.32 mmol) brauner Feststoff (90%)

$M = 736.58$  g/mol

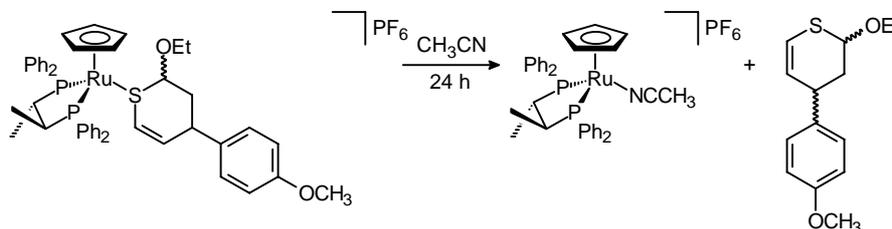
$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{NP}_3\text{Ru}$

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 10.16$  (s, dppm),  $-144.1$  (sept,  $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 7.84 - 7.41$  (m, 20 H, Aryl-H),  $5.49$  (m, 1 H, dppm),  $4.98$  (s, 5 H, Cp),  $4.91$  (m, 1 H, dppm),  $1.80$  (bs, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Versuch 100: Darstellung von 2-Ethoxy-4-(4-Methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran

(135)



350 mg (0.36 mmol) [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S)]PF<sub>6</sub> werden in 10 ml Acetonitril 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgt die Aufarbeitung des [CpRu{(S,S)-Chiraphos}(NCCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> und des 2-Ethoxy-4-(4-Methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran wie in Versuch 99 beschrieben.

Ausbeute: 74 mg (0.30 mmol) farbloses Öl (82%)

M = 250.10 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S

NMR:

Hauptisomer:

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.16 (m, 2 H, Aryl-H), 6.83 (m, 2 H, Aryl-H), 6.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.6 Hz, 1 H, SCH=CH), 5.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.7 Hz, 1 H, SCH=CH), 5.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.8 Hz, 1 H, SCHO), 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.77 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 1 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.63 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.7 Hz, 1 H, ArCH), 3.50 (dq, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 1 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.41 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.5 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.15 (d(vt), <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.9 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

## 5. Experimentalteil

---

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.2$  (s, arom. CH), 128.9 (s, arom. CH), 125.2 (s, SCH=CH), 119.2 (s, SCH=CH), 114.6 (s, arom. CH), 114.2 (s, arom. CH), 80.6 (s, SCHO), 65.0 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 55.2 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 41.0 (s, ArCH), 40.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 15.1 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.16$  (m, 2 H, Aryl-H), 6.85 (m, 2 H, Aryl-H), 6.10 (d(vt),  $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz, 1 H, SCH=CH), 5.81 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$  Hz, 1 H, SCH=CH), 4.89 (d(vt),  $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz, 1 H, SCHO), 3.77 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.75 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.64 (m, 1 H, ArCH), 3.49 (dq,  $^2J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.28 (d(vt),  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01 (d(vt),  $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 12.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.6$  (s, arom. CH), 128.0 (s, arom. CH), 122.5 (s, SCH=CH), 116.5 (s, SCH=CH), 114.1 (s, arom. CH), 114.0 (s, arom. CH), 81.5 (s, SCHO), 68.1 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 55.4 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 39.1 (s, ArCH), 35.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 14.5 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

Acetonitril-Komplex:

Ausbeute: 266 mg (0.34 mmol) brauner Feststoff (95%)

$M = 778.66$  g/mol

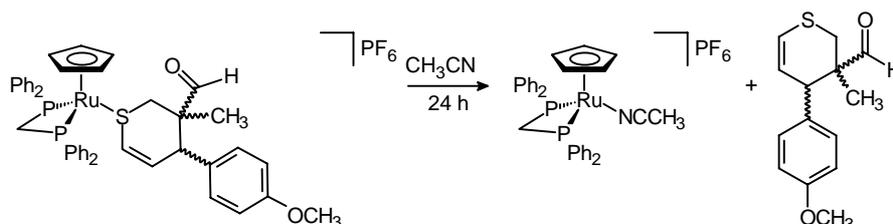
$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NP}_3\text{Ru}$

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 85.36, 75.59$  (AB-System,  $J_{\text{A-B}} = 40$  Hz), -144.1 (sept,  $^1J_{\text{P-F}} = 720$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta = 7.89 - 7.33$  (m, 20 H, Aryl-H), 4.69 (s, 5 H, Cp), 2.73 (m, 1 H, *chir*C<sub>a</sub>H), 2.40 (m, 1 H, *chir*C<sub>b</sub>H), 1.77 (bs, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.10 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,

$^3J_{\text{H-P}} = 13.0 \text{ Hz}$ , 3 H, *chir*C<sub>b</sub>H<sub>3</sub>), 1.06 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.9 \text{ Hz}$ , 3 H, *chir*C<sub>a</sub>H<sub>3</sub>).

Versuch 101: Darstellung von 4-(4-Methoxy-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyd (**138**)



350 mg (0.40 mmol) [CpRu(dppm)(C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S)]PF<sub>6</sub> werden in 10 ml Acetonitril 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Diethylether versetzt. Nach Ultraschallbehandlung des Niederschlages erhält man [CpRu(dppm)(NCCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> als hellbraunes mikrokristallines Pulver, das abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen wird. Durch Trocknen der vereinigten Waschflüssigkeiten im Vakuum wird 4-(4-Methoxy-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyd als farbloses Öl isoliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch. Der Rückstand wird hierzu in 1 ml Dichlormethan gelöst und auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule aufgebracht. Die stationäre Phase wird mit 100 ml Pentan gewaschen. Danach wird mit Diethylether/Pentan (1:3) eine farblose Phase eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Verbindung **138** als spektroskopisch sauberes farbloses Öl.

Ausbeute: 80 mg (0.32 mmol) farbloses Öl (80%)

M = 250.10 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S

NMR:

Hauptprodukt:

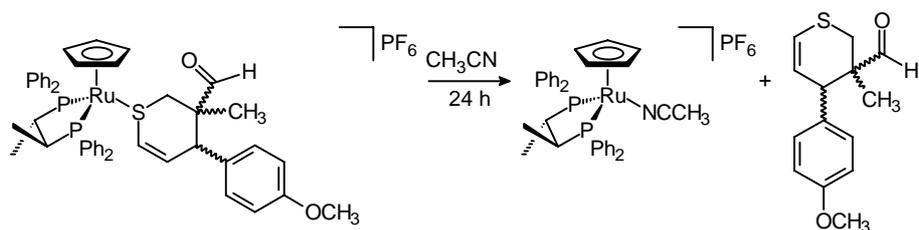
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 9.64$  (s, 1 H, CHO), 7.13 (m, 2 H, Aryl-H), 6.87 (m, 2 H, Aryl-H), 6.31 (ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz, 1 H, SCH), 5.84 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 1 H, SCH=CH), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$  Hz, 1 H, ArCH), 3.05 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.57 (dd,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1$  Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 3 H, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 203.9$  (s, CHO), 159.3 (s, Aryl-C), 130.7 (s, Aryl-C), 121.2 (s, SCH=CH), 120.2 (s, SCH=CH), 114.0 (s, Aryl-C), 55.5 (s, OCH<sub>3</sub>), 46.2 (s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)), 45.8 (s, ArCH), 27.6 (s, SCH<sub>2</sub>), 19.9 (s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{-Aceton}$ ):  $\delta = 9.60$  (s, 1 H, CHO), 7.13 (m, 2 H, Aryl-H), 6.87 (m, 2 H, Aryl-H), 6.23 (ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz, 1 H, SCH), 5.85 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 1 H, SCH=CH), 3.76 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz, 1 H, ArCH), 2.91 (dd,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.57 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 3 H, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

Versuch 102: Darstellung von 4-(4-Methoxy-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyd (**138**)



500 mg (0.51 mmol)  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S})]\text{PF}_6$  werden in 10 ml Acetonitril 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgt die Aufarbeitung des  $[\text{CpRu}\{(\text{S,S})\text{-Chiraphos}\}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$  und des 4-(4-Methoxy-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyd wie in Versuch 101 beschrieben.

Ausbeute: 108 mg (0.43 mmol) farbloses Öl (85%)

M = 250.10 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S

NMR:

Hauptisomer:

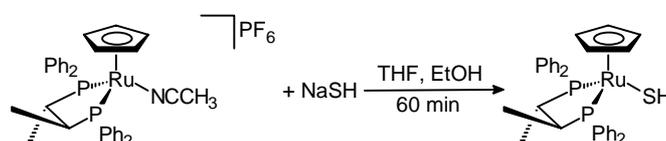
<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 9.64 (s, 1 H, CHO), 7.13 (m, 2 H, Aryl-H), 6.87 (m, 2 H, Aryl-H), 6.31 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, SCH), 5.84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 1 H, SCH=CH), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, ArCH), 3.05 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.57 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 3 H, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 203.9 (s, CHO), 159.3 (s, Aryl-C), 130.7 (s, Aryl-C), 121.2 (s, SCH=CH), 120.2 (s, SCH=CH), 114.0 (s, Aryl-C), 55.5 (s, OCH<sub>3</sub>), 46.2 (s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)), 45.8 (s, ArCH), 27.6 (s, SCH<sub>2</sub>), 19.9 (s, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

Nebenisomer:

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton): δ = 9.60 (s, 1 H, CHO), 7.13 (m, 2 H, Aryl-H), 6.87 (m, 2 H, Aryl-H), 6.23 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.4 Hz, 1 H, SCH), 5.85 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.8 Hz, 1 H, SCH=CH), 3.76 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, ArCH), 2.91 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 2.57 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.2 Hz, 1 H, SCH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 3 H, SCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)).

Versuch 103: Darstellung von CpRu{(S,S)-Chiraphos}SH (**4**)

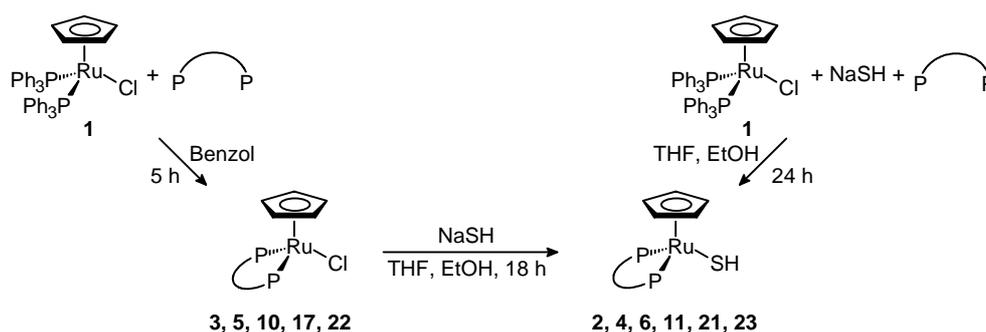


350 mg (0.45 mmol)  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$  werden mit 120 mg (2.14 mmol) NaSH 60 Minuten in 10 ml Ethanol und 10 ml THF refluxiert. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum wird das Rohprodukt in Benzol gelöst und über Celite filtriert, um das Produkt von ebenfalls entstandenen Nebenprodukten abzutrennen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und auf eine mit Pentan hergestellte Kieselgelsäule (Länge = 25 cm) aufgebracht. Die stationäre Phase wird mit 50 ml Pentan gewaschen. Danach wird mit Diethylether eine gelbe Phase eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man Verbindung **4** als gelben Feststoff.

Ausbeute: 235 mg (0.375 mmol) gelber Feststoff (84%), nach den spektroskopischen Daten identisch mit dem Produkt aus Versuch 2.

## 6. Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuer achiraler und chiraler kationischer Ruthenium-Bis(phosphan)-Thiozimaldehyd-Komplexe. Ausgangsmaterial hierfür sind die entsprechenden Hydrogensulfid-Komplexe **2**, **4**, **6**, **11**, **21**, **23**, **27** und **28**. Die Synthese dieser Chelatphosphan-substituierten Verbindungen gelingt ausgehend von  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  (**1**) entweder in einem Schritt unter gleichzeitigem Phosphan- und  $\text{Cl}/\text{SH}$ -Austausch oder in zwei Stufen, wobei zuerst der Phosphanaustausch zu den Verbindungen  $\text{CpRu}(\text{P-P})\text{Cl}$  (**3**, **5**, **10**, **17**, **22**, **25**, **26**) und in einem weiteren Schritt die Einführung der Hydrogensulfidgruppe möglich ist (Abbildung 152, 153). Die zweistufige Synthese liefert höhere Ausbeuten, da die Abtrennung des ebenfalls entstehenden freien  $\text{PPh}_3$  aufgrund der guten Löslichkeit der Hydrogensulfid-Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln nur mit Verlusten möglich ist.



Phosphan	Chloro-Komplex	Hydrogensulfid-Komplex
dppm	---	<b>2</b>
( <i>S,S</i> )-Chiraphos	<b>3</b>	<b>4</b>
( <i>S</i> )-Binap	<b>5</b>	<b>6</b>
( <i>S,S</i> )-BDPP	<b>10</b>	<b>11</b>
dppa	<b>17</b>	<b>21</b>
dmpe	<b>22</b>	<b>23</b>

Abbildung 152: Darstellung der Cyclopentadienyl-Bis(phosphan)-Hydrogensulfid-Komplexe **2**, **4**, **6**, **11**, **21**, **23**

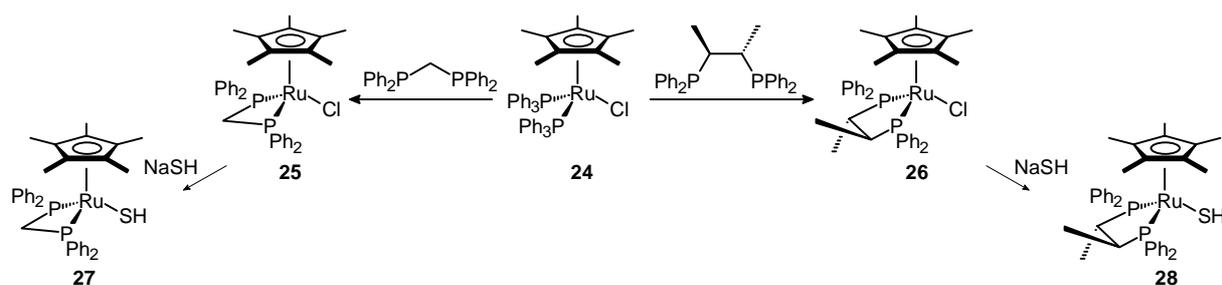
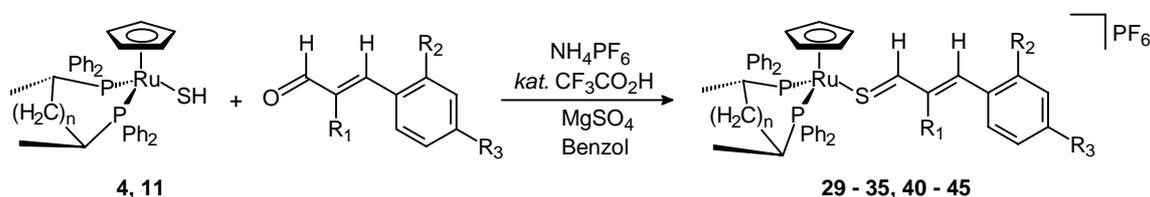


Abbildung 153: Darstellung der Pentamethylcyclopentadienyl-Bis(phosphan)-Hydrogensulfid-Komplexe **27**, **28**

Die Umsetzung der chiralen Hydrogensulfid-Komplexe **4** und **11** mit unterschiedlich substituierten Zimtaldehyden in Anwesenheit von Trifluoressigsäure führt zu den chiralen Thiozimtaldehyd-Komplexen **29** – **35** und **40** – **45** (Abbildung 154).

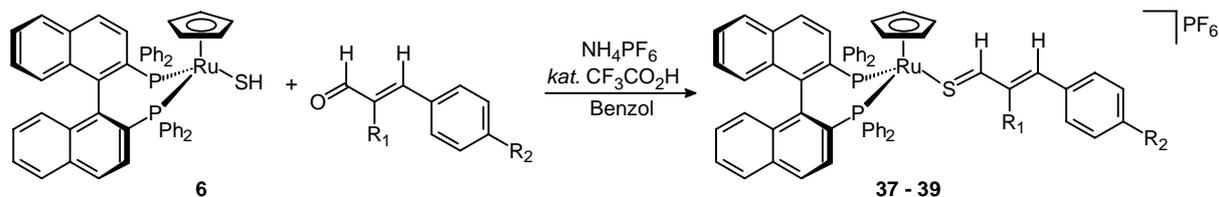


n	Phosphan	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Komplex
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>29</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	H	<b>30</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>31</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>32</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	Cl	<b>33</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	OCH <sub>3</sub>	<b>34</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>35</b> (BPh <sub>4</sub> )
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>40</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	H	H	<b>41</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	H	Cl	<b>42</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>43</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	H	OCH <sub>3</sub>	<b>44</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>45</b>

Abbildung 154: Darstellung der (*S,S*)-Chiraphos- und (*S,S*)-BDPP-Thiozimtaldehyd-Komplexe **29** – **35** und **40** – **45**

Dabei erfolgt im ersten Schritt ein nucleophiler Angriff der Hydrogensulfid-Komplexe an den säureaktivierten Carbonylfunktionen der Zimtaldehyde. Durch Wasserabspaltung kommt es anschließend zur Bildung der C=S-Doppelbindung.

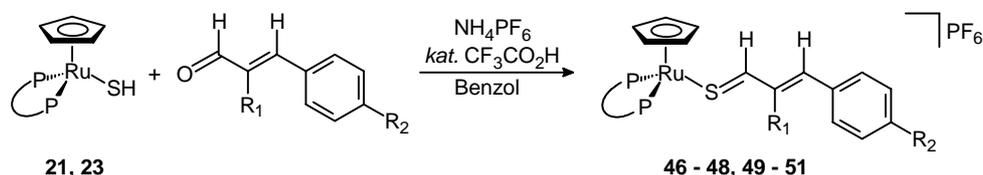
Analog zu den bisher beschriebenen chiralen Thiozimtaldehyd-Komplexen erhält man durch Umsetzung der freien Zimtaldehyde mit dem chiralen Hydrogensulfid-Komplex **6** die (*S*)-Binap-Thiozimtaldehyd-Komplexe **37 – 39** (Abbildung 155).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>37</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>38</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>39</b>	H	OCH <sub>3</sub>

Abbildung 155: Darstellung der Ruthenium-{(*S*)-Binap}-Thiozimtaldehyd-Komplexe **37 – 39**

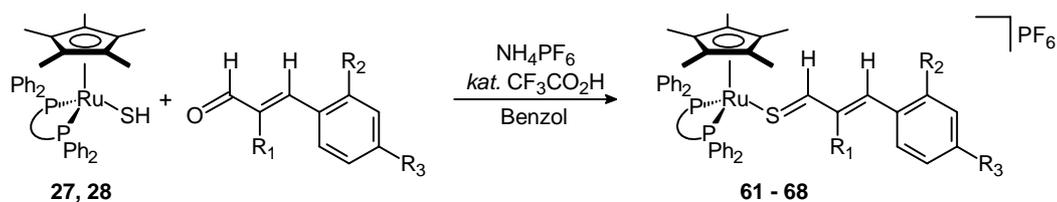
Völlig glatt verlaufen auch die Umsetzungen der achiralen Hydrogensulfid-Komplexe **21** und **23** mit verschiedenen Zimtaldehyd-Derivaten (Abbildung 156).



P-P	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Komplex
dppa	CH <sub>3</sub>	H	<b>46</b>
dppa	H	OCH <sub>3</sub>	<b>47</b>
dppa	H	H	<b>48</b>
dmpe	H	OCH <sub>3</sub>	<b>49</b>
dmpe	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>50</b>
dmpe	CH <sub>3</sub>	H	<b>51</b>

Abbildung 156: Darstellung der dppa- und dmpe-Thiozimtaldehyd-Komplexe **46 – 51**

Die Darstellung der Cp<sup>\*</sup>Ru{(*S,S*)-Chiraphos}- und Cp<sup>\*</sup>Ru(dppm)-Thiozimtaldehyd-Komplexe **61 – 68** erfolgt ausgehend von den Hydrogensulfid-Komplexen **27** und **28** auf die gleiche Weise wie die der entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexe **29 – 34** (Abbildung 157).

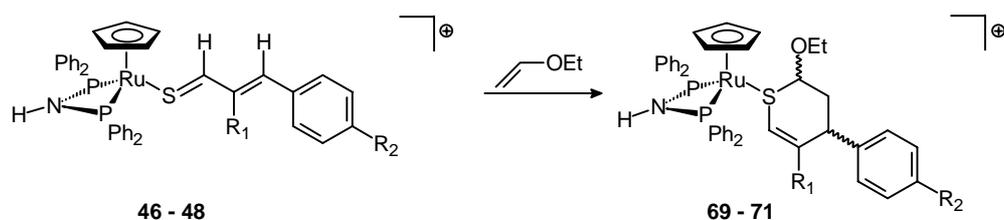


<b>P-P</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>Komplex</b>
( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	OCH <sub>3</sub>	<b>61</b>
( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	H	<b>62</b>
( <i>S,S</i> )-Chiraphos	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>63</b>
( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>64</b>
( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>65</b>
( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	Cl	<b>66</b>
dppm	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>67</b>
dppm	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>68</b>

Abbildung 157: Darstellung der Cp<sup>\*</sup>-Thiozimaldehyd-Komplexe **61 – 68**

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird gezeigt, dass Thiozimaldehyd-Komplexe bereitwillig Hetero-Diels-Alder-Reaktionen eingehen. Derartige Reaktionen können mit freien Vertretern dieser Spezies aufgrund deren Instabilität nur schwierig durchgeführt werden.

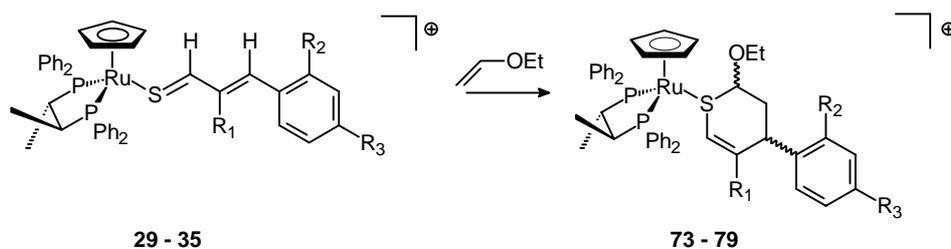
Als erstes wurden Reaktionen mit elektronenreichen Dienophilen untersucht. Ethylvinylether stellt eine gängige Verbindung dieser Substanzklasse dar. Bei Umsetzung der achiralen Thiozimaldehyd-Komplexe **46 – 51** und **67, 68** erhält man nur bei den dppa-Komplexen **46 – 48** die erwarteten Thiopyran-Komplexe **69 – 71** als Gemische zweier Diastereomere (Abbildung 158). Die dmpe- und Cp<sup>\*</sup>-substituierten Thiozimaldehyd-Komplexe ergaben hingegen keine Cycloadditionsprodukte. Das Hauptisomer der Verbindungen **69 – 71** liegt als *endo*-Cycloaddukt vor; als Nebenisomer kann die *exo*-Verbindung identifiziert werden. Die axiale Stellung beider Substituenten am Ring ist eigentlich unerwartet, sie wird offenbar von dem sterisch sehr anspruchsvollen Metall-Komplex erzwungen.



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	d.r.
<b>69</b>	CH <sub>3</sub>	H	0.66 : 0.34
<b>70</b>	H	OCH <sub>3</sub>	0.72 : 0.28
<b>71</b>	H	H	0.71 : 0.29

Abbildung 158: Darstellung der dppa-Thiopyran-Komplexe **69** – **71**

Durch Umsetzung der (*S,S*)-Chiraphos-Thiozimaldehyd-Komplexe **29** – **35** mit Ethylvinylether entstehen die Komplexe **73** – **79** als Gemische mehrerer Diastereomere (Abbildung 159).

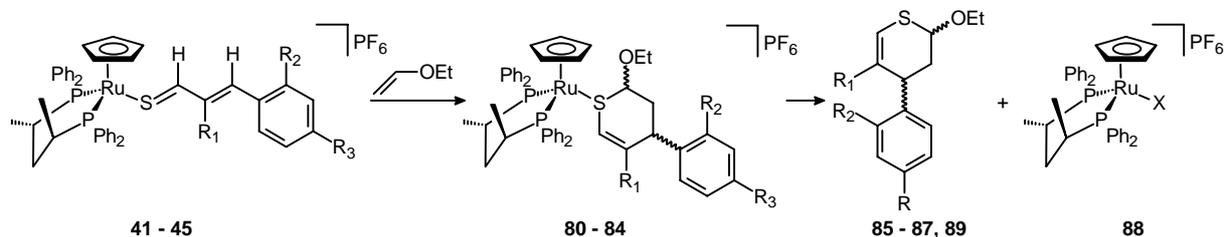


Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	d.r.
<b>73</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	0.55 : 0.45
<b>74</b>	H	H	H	0.58 : 0.38 : 0.04
<b>75</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.57 : 0.43
<b>76</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	0.53 : 0.35 : 0.12
<b>77</b>	H	H	Cl	0.52 : 0.42 : 0.06
<b>78</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	0.53 : 0.37 : 0.10
<b>79</b> (BPh <sub>4</sub> )	CH <sub>3</sub>	H	H	0.44 : 0.33 : 0.23

Abbildung 159: Darstellung der (*S,S*)-Chiraphos-Thiopyran-Komplexe **73** – **79**

Bei der Umsetzung der Ruthenium-*(S,S)*-BDPP-Thiozimaldehyd-Komplexe **40** – **45** reagierte der *para*-Dimethylamino-Thiozimaldehyd-Komplex **40** mit Ethylvinylether gar nicht. Die (*S,S*)-BDPP-Thiozimaldehyd-Komplexe **41**, **42** und **44** ergeben mit Ethylvinylether neben den erwarteten Thioether-Komplexen **80**, **81** und **83**, die als Gemische dreier Diastereomere anfallen, noch bis zu 35% der jeweiligen freien Thiopyrane **85** – **87** als Abspaltungsprodukte (Abbildung 160). Durch Reaktion des Komplexes **43** mit

Ethylvinylether entsteht nur das freie Thiopyran **89** und das (*S,S*)-BDPP-Fragment **88**. Die Umsetzung des (*S,S*)-BDPP-Thiozimaldehyd-Komplexes **45** mit Vinylether ergibt hingegen kein freies Thiopyran als Abspaltungsprodukt. Statt dessen wird nur der Thioether-Komplex **84** als Gemisch zweier Diastereomere erhalten.

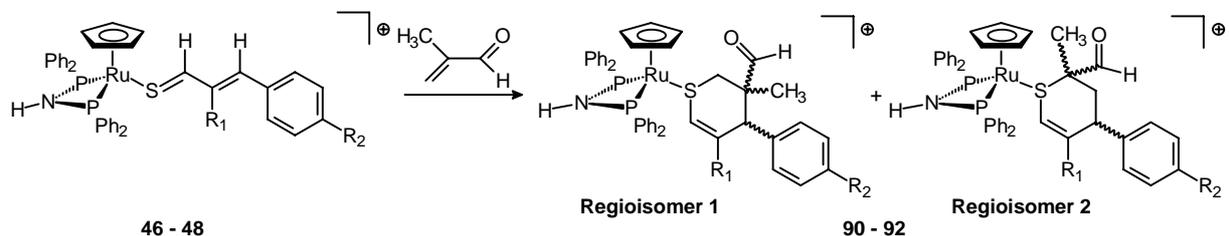


Komplex	Cycloaddukt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	d.r.
<b>80</b>	<b>85</b>	H	H	H	0.62 : 0.26 : 0.12
<b>81</b>	<b>86</b>	H	H	Cl	0.44 : 0.30 : 0.26
<b>(82)</b>	<b>89</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	---
<b>83</b>	<b>87</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	0.66 : 0.18 : 0.16
<b>84</b>	---	CH <sub>3</sub>	H	H	0.57 : 0.43

Abbildung 160: Darstellung der Thioether-Komplexe **80 – 84** und deren Spaltung zu den freien Thiopyranen **85 – 87, 89**

Ohne Erfolg blieb aber die Umsetzung der (*S*)-Binap-Komplexe **37 – 39** und der Cp\*<sup>\*</sup>-Komplexe **61 – 66** mit Vinylether.

Im nächsten Schritt wurden HDA-Reaktionen mit elektronenarmen Dienophilen wie Methacrolein untersucht. Die Umsetzung der achiralen Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe **46 – 48** ergibt die Thiopyran-Komplexe **90 – 92** als Gemisch zweier Regioisomere (Abbildung 161).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute	Regioisomer 1	Regioisomer 2
<b>90</b>	CH <sub>3</sub>	H	71%	15%	85%
<b>91</b>	H	OCH <sub>3</sub>	74%	100%	0%
<b>92</b>	H	H	74%	76%	24%

Abbildung 161: Darstellung der dppa-Thiopyran-Komplexe **90 – 92**

Von den dmpe-substituierten Thiozimtaldehyd-Komplexen **49** - **51** führt nur die Umsetzung des *para*-Dimethylamino-substituierten Komplexes **50** mit Methacrolein zur Bildung des Ruthenium-dmpe-Thiopyran-Komplexes **93** (Abbildung 162). Gänzlich ohne Ergebnis blieben aber Versuche, die dmpe-substituierten Thiozimtaldehyd-Komplexe **49** und **51** oder die Cp\*-Komplexe **67** und **68** mit Methacrolein zur Reaktion zu bringen.

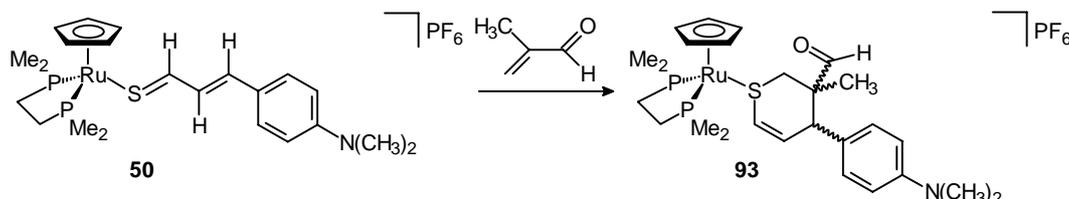
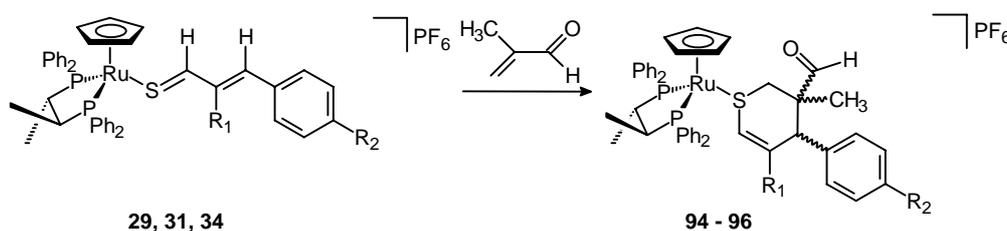


Abbildung 162: Darstellung des dmpe-Thiopyran-Komplexes **93**

Ausgehend von den Komplexen **29**, **31** und **34** und Methacrolein können die Ruthenium-Thiopyran-Komplexe **94** – **96** als Gemische zweier Diastereomere synthetisiert werden (Abbildung 163). Im Gegensatz zu den dppa-Thiozimtaldehyd-Komplexen **46** – **48** erhält man bei diesen HDA-Reaktionen aber nur ein Regioisomer.

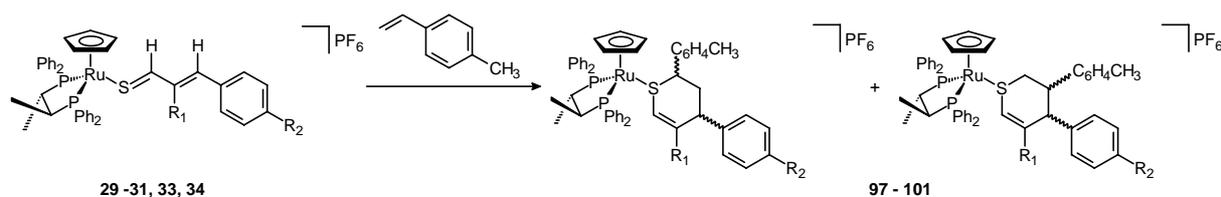


Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	d.r.
<b>94</b>	CH <sub>3</sub>	H	0.65 : 0.35
<b>95</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.68 : 0.32
<b>96</b>	H	OCH <sub>3</sub>	0.52 : 0.28 : 0.13 : 0.07

Abbildung 163: Darstellung der (*S,S*)-Chiraphos-Thiopyran-Komplexe **94** – **96**

Hingegen gelang es nicht, Methacrolein mit den (*S,S*)-BDPP-Komplexen **40** – **45**, den (*S*)-Binap-Komplexen **37** – **39** oder den Cp\*-Komplexen **61** – **66** zur Reaktion zu bringen.

Auch mit *p*-Methylstyrol, einem elektronisch „neutralen“ Dienophil, gelingt die Addition an die Thiozimtaldehyd-Liganden der chiralen Komplexe **29** – **34**. Die Thiopyran-Komplexe **97** – **101** treten allerdings als Gemische mehrerer Regio- bzw. Diastereomere auf (Abbildung 164). Bei der Umsetzung des *o*-Nitro-Thiozimtaldehyd-Komplexes **32** mit *p*-Methylstyrol entstand hingegen kein Thiopyran-Komplex.

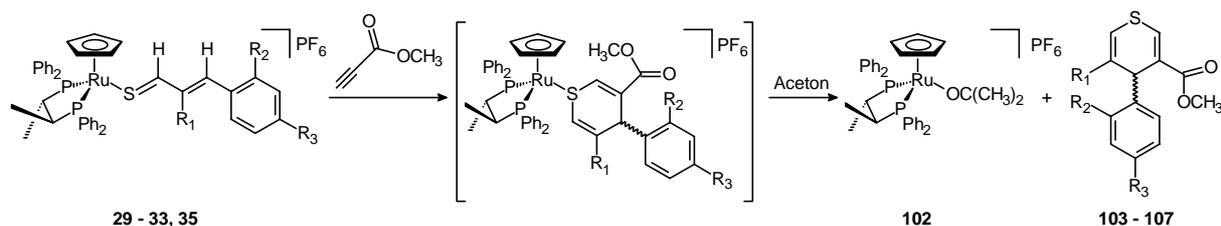


Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Isomerenverhältnis
<b>97</b>	CH <sub>3</sub>	H	0.45 : 0.29 : 0.14 : 0.12
<b>98</b>	H	H	0.51 : 0.32 : 0.17
<b>99</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.60 : 0.40
<b>100</b>	H	Cl	0.39 : 0.38 : 0.13 : 0.10
<b>101</b>	H	OCH <sub>3</sub>	0.43 : 0.42 : 0.15

Abbildung 164: Darstellung der  $\{S,S\}$ -Chiraphos-Thiopyran-Komplexe **97** – **101**

Auch die Versuche, die  $(S,S)$ -BDPP-Komplexe und die Cp<sup>\*</sup>- $\{(S,S)$ -Chiraphos}-Komplexe mit *p*-Methylstyrol umzusetzen, blieben ohne Erfolg.

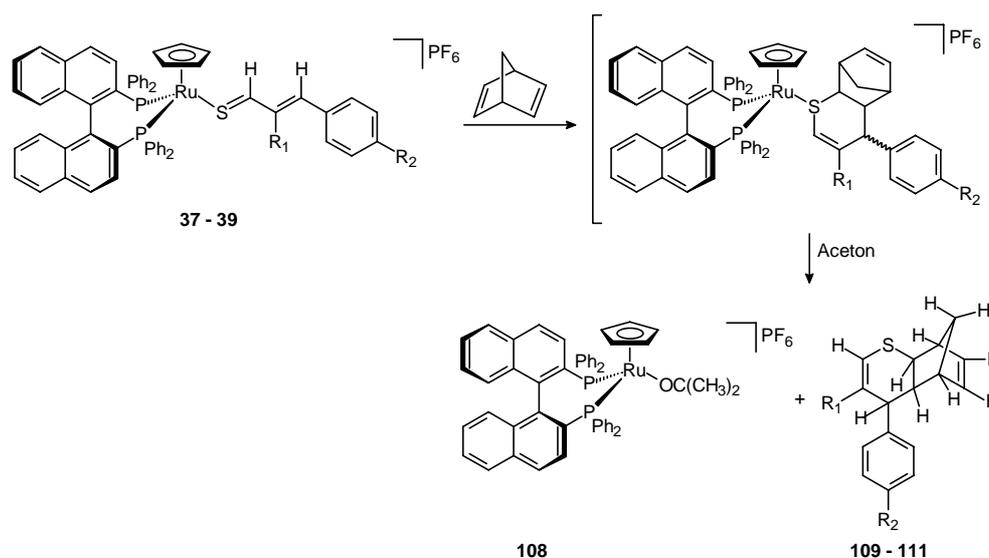
Die  $(S,S)$ -Chiraphos-substituierten Thiozimtaldehyd-Komplexe **29** – **33** und **35** verhalten sich bei der Reaktion mit Propiolsäuremethylester ähnlich wie die dppe-Derivate. Es kommt nicht zu einer Bildung der *4H*-Thiopyran-Komplexe, sondern es ist die Entstehung des Ruthenium-Aceton-Komplexes **102** und die Erzeugung der freien unkoordinierten *4H*-Thiopyrane **103** – **107** zu beobachten (Abbildung 165). Die beschleunigte Abspaltung der Thiopyrane **103** – **107** ist vermutlich durch den im Vergleich zum dppe-Liganden größeren Raumbedarf des  $(S,S)$ -Chiraphos bedingt.



Cycloaddukt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>103</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>104</b>	H	H	H
<b>105</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>106</b>	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>107</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>

Abbildung 165: Darstellung der *4H*-Thiopyrane **103** – **107**

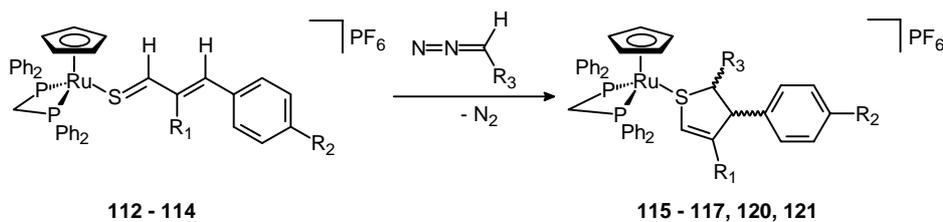
Unter Ausnutzung der Ringspannung von Norbornadien als Triebkraft der HDA-Reaktion gelingt es, die mit anderen Dienophilen nicht reagierenden (*S*)-Binap-Thiozimaldehyd-Komplexe **37** – **39** umzusetzen. Im Gegensatz zu den bekannten Reaktionen von dppm- oder dppe-Thiozimaldehyd-Komplexen erhält man bei der Umsetzung von **37** – **39** keine Ruthenium-Thioether-Komplexe, sondern es entstehen die freien 3-Thia-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-diene **109** – **111** und der Ruthenium-{(*S*)-Binap}-Aceton-Komplex **108** (Abbildung 166).



Komplex	Cycloaddukt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>37</b>	<b>109</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>38</b>	<b>110</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>39</b>	<b>111</b>	H	OCH <sub>3</sub>

Abbildung 166: Darstellung 3-Thia-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-diene **109** – **111**

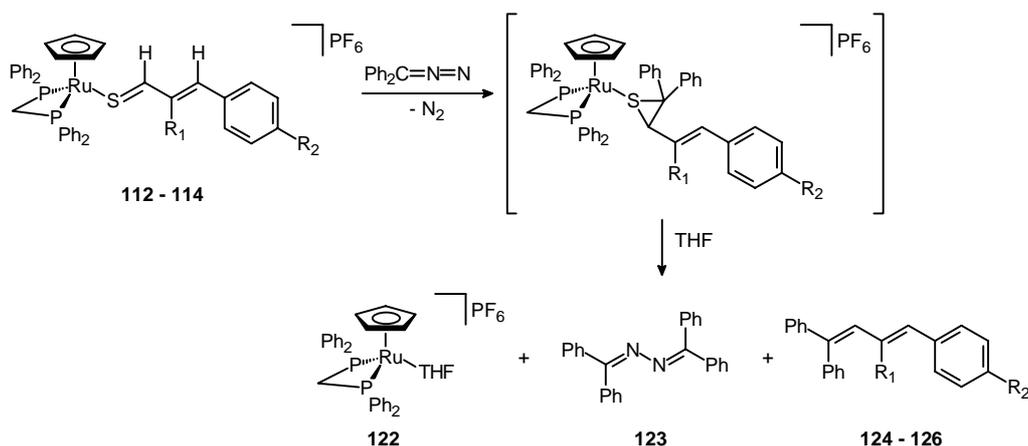
Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit Cycloadditionsreaktionen der Thiozimaldehyd-Komplexe mit 1,3-dipolaren Reagenzien. Während die dppm-Thiozimaldehyd-Komplexe **112** – **114** mit SO<sub>2</sub> keine Reaktionen eingehen, erhält man mit Diazomethan nach Abbildung 167 die jeweiligen 3-Aryl-2,3-Dihydrothiophen-Komplexe **115** – **117** als Gemisch zweier Diastereomere. Bei der Umsetzung der Komplexe **112** – **114** mit Trimethylsilyldiazomethan oder mit Phenyldiazomethan entstanden die Cycloadditionsprodukte allerdings nicht. Die Umsetzung von **112** – **114** mit Diazoessigester ergibt nur beim *trans*- $\alpha$ -Thiozimaldehyd-Komplex **112** und beim *para*-Dimethylamino-Thiozimaldehyd-Komplex **114** neben mehreren nicht identifizierten Zersetzungsprodukten die erwarteten Ruthenium-Thiophen-Komplexe **120** und **121** in mäßigen Ausbeuten (Abbildung 167).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	d.r.
<b>115</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	0.72 : 0.28
<b>116</b>	H	OCH <sub>3</sub>	H	---
<b>117</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	---
<b>120</b>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> Et	---
<b>121</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> Et	---

Abbildung 167: Darstellung der 3-Aryl-2,3-Dihydrothiophen-Komplexe **115** – **117**, **120**, **121**

Bei den Reaktionen mit Diphenyldiazomethan entstehen nicht die erwarteten Ruthenium-3-Aryl-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-thiophen-Komplexe oder die literaturbekannten Ruthenium-3-(2-Aryl-vinyl)-2,2-diphenyl-thiiran-Komplexe **128**, sondern es kommt zu einer Zersetzung der intermediär entstandenen Ruthenium-Thiiran-Komplexe **128** zum dppm-THF-Komplex **122** und zu den 1-Aryl-4,4-diphenyl-1,3-butadien-Derivaten **124** – **126** (Abbildung 168). Bei dieser Reaktion entsteht aus Diphenyldiazomethan auch das *N,N'*-Dibenzhydryliden-hydrazin **123** als Nebenprodukt.



Komplex	Verbindung	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>112</b>	<b>124</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>113</b>	<b>125</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>114</b>	<b>126</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Abbildung 168: Darstellung der 1-Aryl-4,4-diphenyl-1,3-butadien-Derivate **124** – **126**

Von der Verbindung **126** konnten für eine Diffraktometermessung geeignete Kristalle erhalten werden. Die Struktur zeigt bezüglich Bindungswinkel und Bindungslänge keine Besonderheiten.

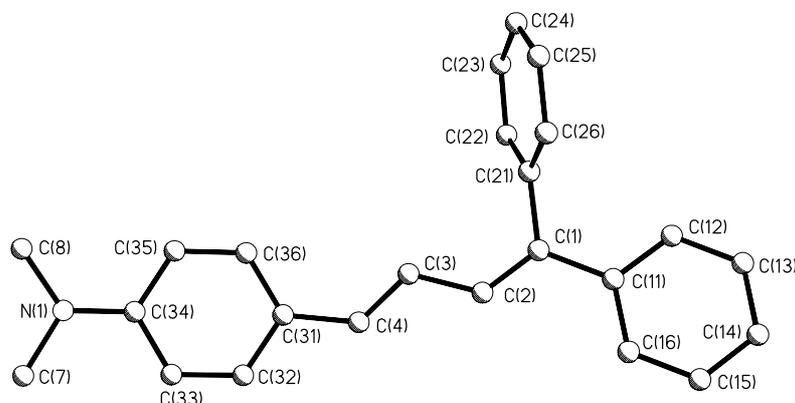
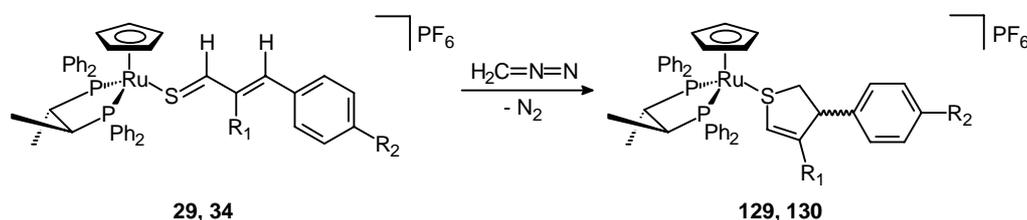


Abbildung 169: Struktur von [4-(4,4-Diphenyl-but-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (**126**)

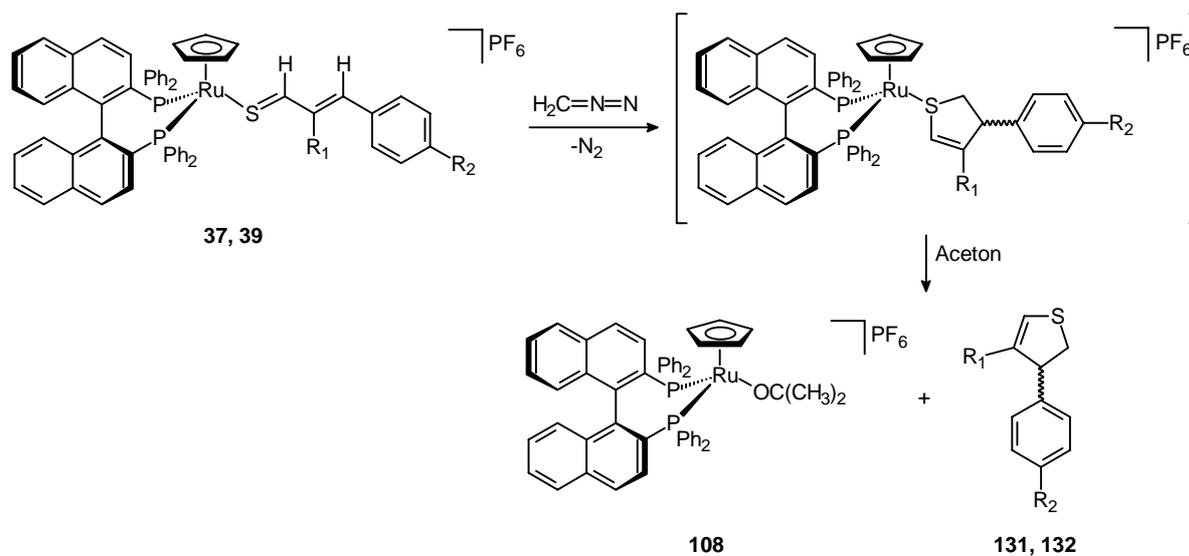
Zur Darstellung der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -3-Aryl-2,3-Dihydrothiophen-Komplexe **129** und **130**, die als Gemisch zweier Diastereomere entstehen, werden die Thiozimtaldehyd-Komplexe **29** und **34** mit Diazomethanlösung umgesetzt (Abbildung 170).



Komplex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	d.r.
<b>129</b>	CH <sub>3</sub>	H	0.51 : 0.49
<b>130</b>	H	OCH <sub>3</sub>	0.54 : 0.46

Abbildung 170: Darstellung der Ruthenium- $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -3-Aryl-2,3-Dihydrothiophen-Komplexe **129** und **130**

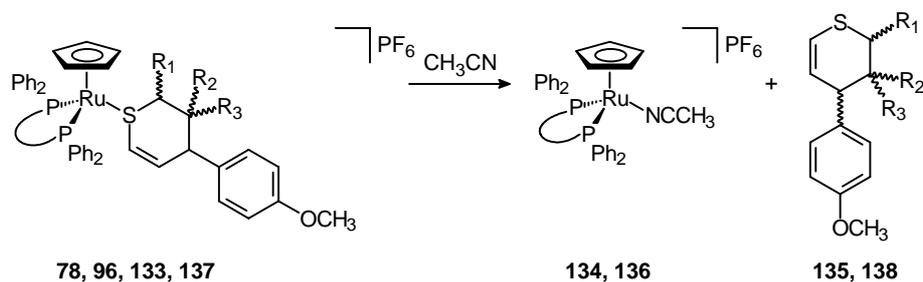
Von den  $(S)$ -Binap-Thiozimtaldehyd-Komplexen **37** – **39** reagieren nur die Komplexe **37** und **39** mit Diazomethan. Wie schon bei der Umsetzung mit Norbornadien kommt es auch bei der Umsetzung mit Diazomethan zur spontanen Abspaltung der Thioether-Liganden. Man erhält den Ruthenium-Aceton-Komplex **108** und die nicht koordinierten 3-Aryl-2,3-dihydrothiophene **131** und **132** (Abbildung 171). Gänzlich ohne Ergebnis blieben hingegen die Versuche, die Cp<sup>\*</sup>-Thiozimtaldehyd-Komplexe **61** – **68** mit Diazomethan zur Reaktion zu bringen.



Cycloaddukt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>131</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>132</b>	H	OCH <sub>3</sub>

Abbildung 171: Darstellung der 3-Aryl-2,3-dihydro-thiophene **131** und **132**

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wird die Abspaltung der Thioether-Liganden vom Komplexfragment untersucht. Durch Umsetzung der Thioether-Komplexe **78** und **133** in siedendem Acetonitril entsteht das freie 2-Ethoxy-4-(4-methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran **135** als Gemisch zweier Diastereomere und die Acetonitril-Komplexe **134** und **136** (Abbildung 172). Werden **137** und **96** in Acetonitril umgesetzt, erhält man zwei diastereomere Formen des freien 4-(4-Methoxy-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyds **138** und die Komplexe **134** und **136**.



P-P	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Komplex	Komplex	Cycloaddukt
dppm	OEt	H	H	<b>133</b>	<b>134</b>	<b>135</b>
(S,S)-Chiraphos	OEt	H	H	<b>78</b>	<b>136</b>	<b>135</b>
dppm	H	CH <sub>3</sub>	CHO	<b>137</b>	<b>134</b>	<b>138</b>
(S,S)-Chiraphos	H	CH <sub>3</sub>	CHO	<b>96</b>	<b>136</b>	<b>138</b>

Abbildung 172: Abspaltung der Thiopyrane **135** und **138**

Durch HPLC-Trennung an chiralem Säulenmaterial können die Enantiomergemische der freien Thioether aufgetrennt werden. Die durch den (*S,S*)-Chiraphos-Liganden erhaltenen Diastereoselektivitäten lassen sich durch die erhaltenen Enantiomerenverhältnisse der freien Thioether verifizieren. Die Abspaltungsprodukte der racemischen dppm-Komplexe **133** und **137** ergeben erwartungsgemäß eine Trennung der Enantiomere im Verhältnis 1:1, wobei der gefundene Diastereomerenüberschuss des Hauptproduktes (de: 80%) von **135** weitgehend dem Diastereomerenüberschuss von **133** (de: 75%) entspricht. Die Abspaltungsprodukte der (*S,S*)-Chiraphos-Komplexe **78** und **96** ergeben eine Trennung der Enantiomere der Hauptprodukte im Verhältnis 58:42 bzw. 59:41, was in etwa den Diastereomerenverhältnissen von **78** und **96** entspricht.

Durch die Möglichkeit, die metallorganische Komponente zurückzugewinnen, lässt sich ein Übergangsmetall-vermittelter Syntheszyklus für freie Thiopyrane formulieren (Abbildung 173).

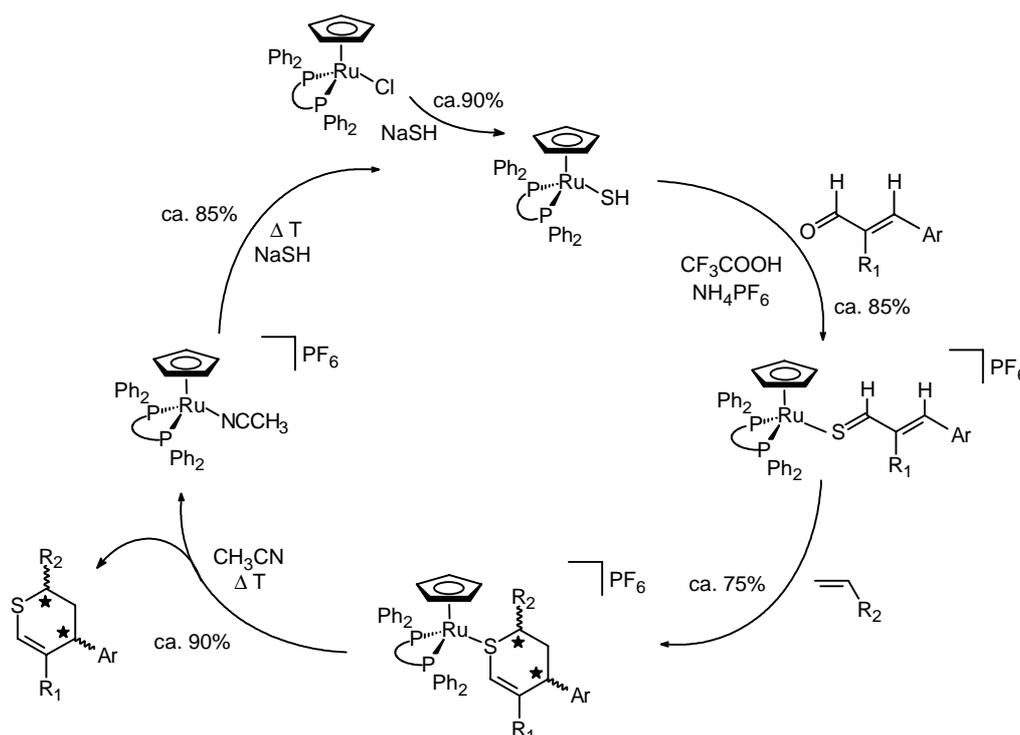
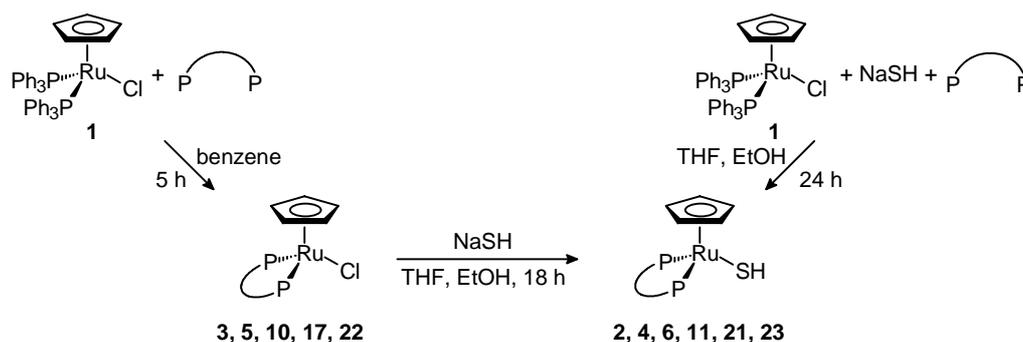


Abbildung 173: Syntheszyklus zur Darstellung freier Thiopyrane unter Zurückgewinnung der Ruthenium-Bisphosphan-Komplexe

## 6. Summary

The first part of the present work deals with the synthesis of new achiral and chiral cationic Ru-bis(phosphane)-thiocinnamaldehyde complexes. The starting materials for these complexes are the hydrogensulfido complexes **2**, **4**, **6**, **11**, **21**, **23**, **27** and **28**. The synthesis of these chelate phosphane-substituted complexes succeeds starting from CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl either in one step with simultaneous phosphane and Cl<sup>-</sup>/SH<sup>-</sup> exchange or in two steps, whereby the first step is the phosphane exchange with formation of the compounds CpRu(P-P)Cl (**3**, **5**, **10**, **17**, **22**, **25**, **26**) and the second step is the exchange of Cl<sup>-</sup>/SH<sup>-</sup> (Figure 152, 153). The two step synthesis affords higher yields, as the separation of the by-product PPh<sub>3</sub> is only possible with lower yields due to the good solubility of the hydrogensulfido complexes in nonpolar solvents.



Phosphane	Chloro complex	Hydrogensulfido complex
dppm	---	<b>2</b>
( <i>S,S</i> )-Chiraphos	<b>3</b>	<b>4</b>
( <i>S</i> )-Binap	<b>5</b>	<b>6</b>
( <i>S,S</i> )-BDPP	<b>10</b>	<b>11</b>
dppa	<b>17</b>	<b>21</b>
dmpe	<b>22</b>	<b>23</b>

Figure 152: Preparation of the cyclopentadienyl-bis(phosphane)-hydrogensulfido complexes **2**, **4**, **6**, **11**, **21**, **23**

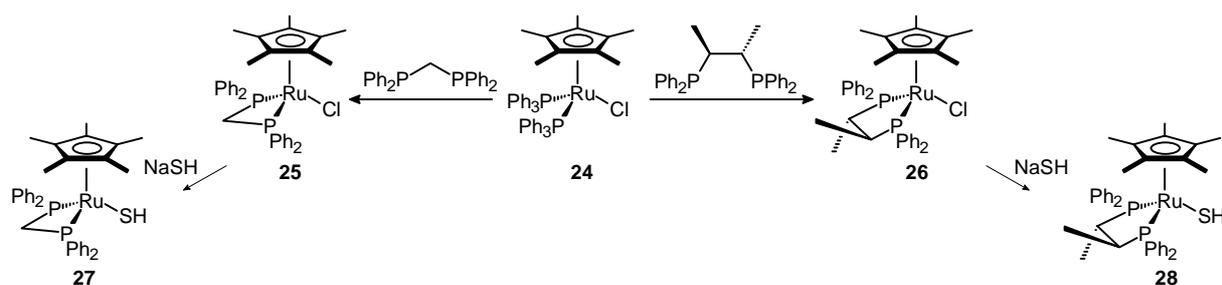
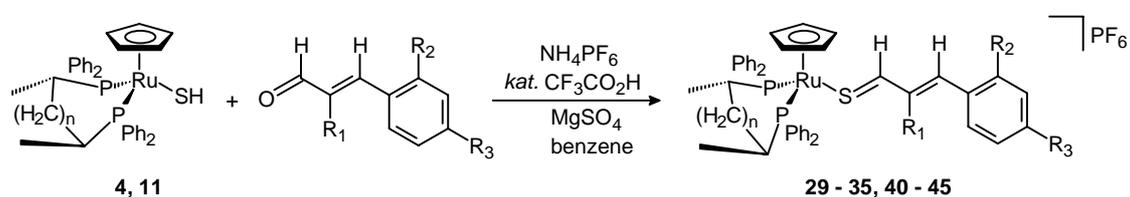


Figure 153: Preparation of the pentamethylcyclopentadienyl-bis(phosphane)-hydrogensulfido complexes **27**, **28**

The reaction of the chiral hydrogensulfido complexes **4** and **11** with various substituted cinnamaldehydes in the presence of trifluoroacetic acid gives the chiral thiocinnamaldehyde complexes **29** – **35** and **40** – **45** (Figure 154).



n	Phosphine	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Complex
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>29</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	H	<b>30</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>31</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>32</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	Cl	<b>33</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	H	H	OCH <sub>3</sub>	<b>34</b>
0	( <i>S,S</i> )-Chiraphos	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>35</b> (BPh <sub>4</sub> )
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>40</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	H	H	<b>41</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	H	Cl	<b>42</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>43</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	H	H	OCH <sub>3</sub>	<b>44</b>
1	( <i>S,S</i> )-BDPP	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>45</b>

Figure 154: Preparation of the (*S,S*)-chiraphos- and the (*S,S*)-BDPP-thiocinnamaldehyde complexes **29** – **35** and **40** – **45**

The nucleophilic attack of the hydrogensulfido complexes to the acid-activated carbonyl groups of the cinnamaldehydes is the first step. Afterwards the formation of the C=S double

## 6. Summary

bonds was easily obtained via condensation. Analogously to the described chiral thiocinnamaldehyde complexes, the (*S*)-Binap-thiocinnamaldehyde complexes **37** – **39** can be prepared via conversion of the free cinnamaldehyde with the chiral hydrogensulfido complex **6** (Figure 155).

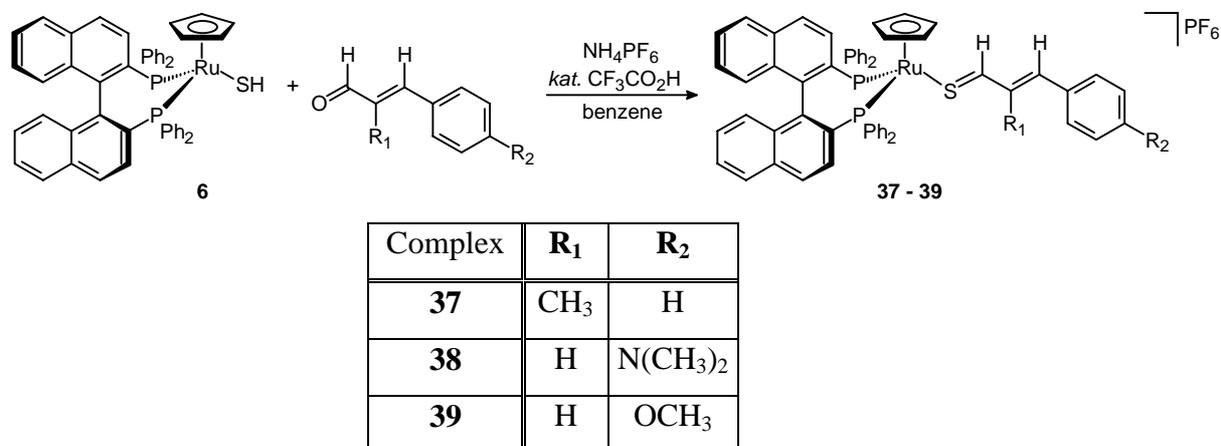
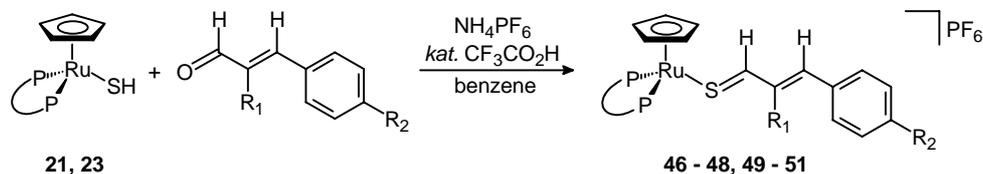


Figure 155: Preparation of the Ru-*(S)*-Binap-thiocinnamaldehyde complexes **37** – **39**

The reactions of the achiral hydrogensulfido complexes **21** and **23** with different cinnamaldehyde derivatives gave the thiocinnamaldehyde complexes **46** – **51** in good yields (Figure 156).



P-P	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Complex
dppa	CH <sub>3</sub>	H	<b>46</b>
dppa	H	OCH <sub>3</sub>	<b>47</b>
dppa	H	H	<b>48</b>
dmpe	H	OCH <sub>3</sub>	<b>49</b>
dmpe	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>50</b>
dmpe	CH <sub>3</sub>	H	<b>51</b>

Figure 156: Preparation of the dppa- and the dmpe-thiocinnamaldehyde complexes **46** – **51**

The preparation of the Cp\*Ru{(*S,S*)-Chiraphos}- and the Cp\*Ru(dppm)-thiocinnamaldehyde complexes **61** – **68** takes place from the hydrogensulfido complexes **27** and **28** in the same way as the analogous cyclopentadienyl complexes **29** – **34** (Figure 157).

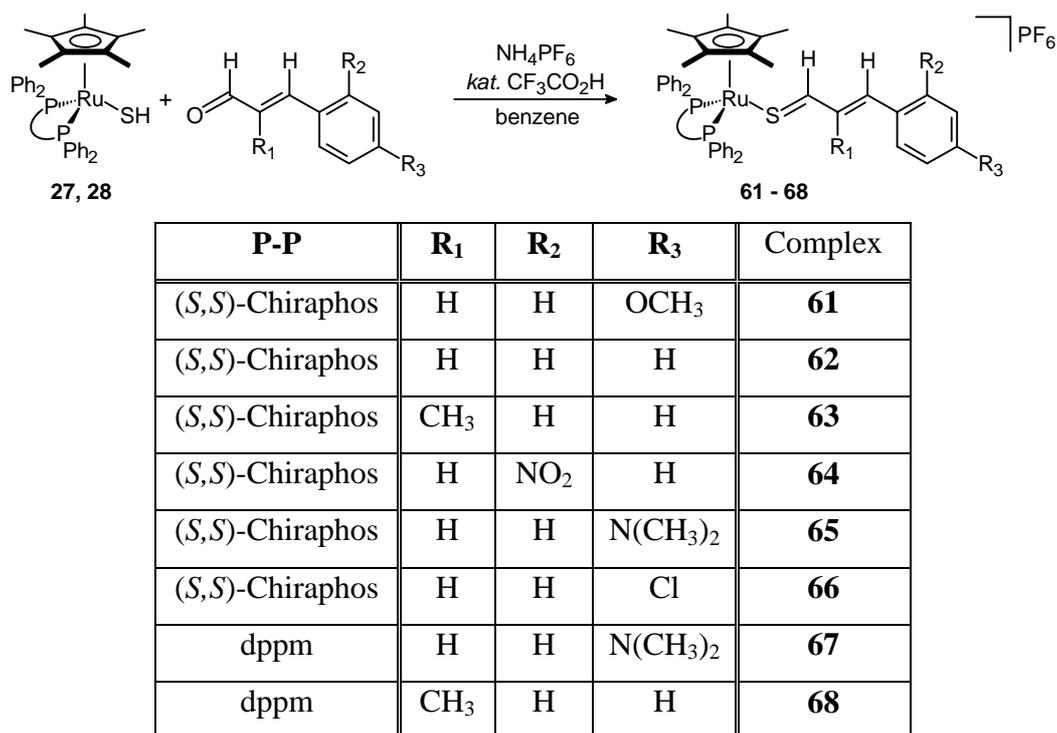
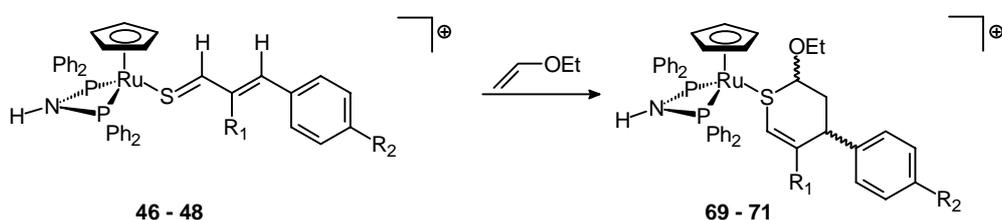


Figure 157: Preparation of the Cp<sup>\*</sup>-thiocinnamaldehyde complexes **61** – **68**

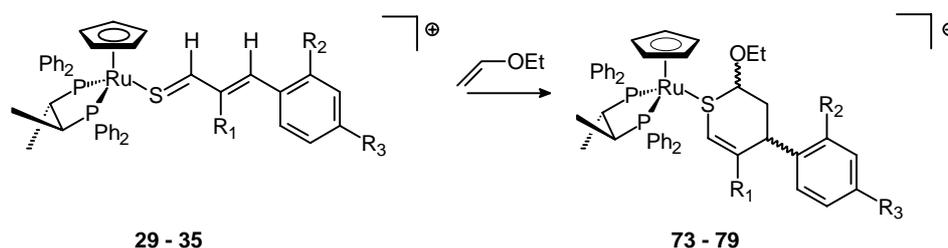
In the second part of this work it is demonstrated that the thiocinnamaldehyde complexes readily undergo hetero-Diels-Alder-reactions. It is difficult to execute such reactions with free thiocinnamaldehydes due to their instability. In order to test the reactivity towards electron-rich dienophiles, the achiral thiocinnamaldehyde complexes **46** – **51** and **67**, **68** were reacted with a large excess of ethylvinylether. But only the dppa complexes **46** – **48** react with ethylvinylether to give the expected thiopyran complexes **69** – **71** as mixtures of two diastereomeric products (Figure 158). However, the dmpe- and the Cp<sup>\*</sup>-substituted thiocinnamaldehyde complexes gave no cycloaddition products. The constitution of the main isomer of the compounds **69** – **71** was shown to be the *endo*-cycloadduct. The by-product can be identified as the *exo*-compound. The axial position of both substituents at the ring is indeed unexpected, it is obviously enforced by the steric effect of the metal complex.



Complex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	d.r.
<b>69</b>	CH <sub>3</sub>	H	0.66 : 0.34
<b>70</b>	H	OCH <sub>3</sub>	0.72 : 0.28
<b>71</b>	H	H	0.71 : 0.29

Figure 158: Preparation of the dppa-thiopyran complexes **69** – **71**

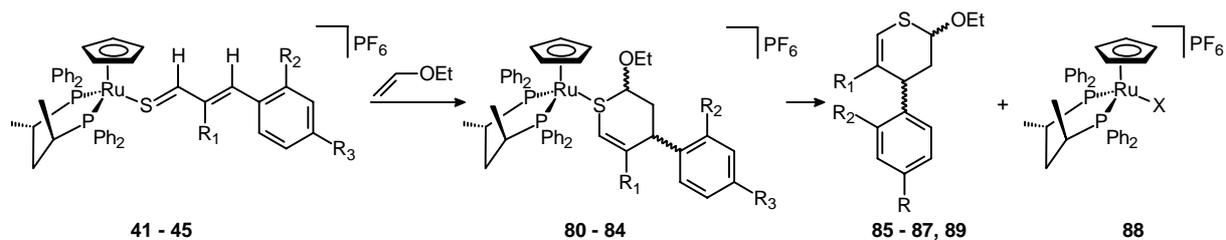
The (*S,S*)-Chiraphos-thiocinnamaldehyde complexes **29** – **35** reacted readily with ethylvinylether to give the complexes **73** – **79** as mixtures of several diastereomeric products (Figure 159).



Complex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	d.r.
<b>73</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	0.55 : 0.45
<b>74</b>	H	H	H	0.58 : 0.38 : 0.04
<b>75</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.57 : 0.43
<b>76</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	0.53 : 0.35 : 0.12
<b>77</b>	H	H	Cl	0.52 : 0.42 : 0.06
<b>78</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	0.53 : 0.37 : 0.10
<b>79(BPh<sub>4</sub>)</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	0.44 : 0.33 : 0.23

Figure 159: Preparation of the (*S,S*)-Chiraphos-thiopyran complexes **73** – **79**

The *para*-dimethylamino thiocinnamaldehyde complex **40** does not react at all with ethylvinylether. The (*S,S*)-BDPP-thiocinnamaldehyde complexes **41**, **42** and **44** react with ethylvinylether to the expected thiopyran complexes **80**, **81** and **83**, which were obtained as mixtures of three different diastereomers. In addition, up to 35% of the free thiopyranes **85** – **87** can be found as elimination products (Figure 160). Only the free thiopyran **89** and the (*S,S*)-BDPP complex **88** result from the reaction of the complex **43** with ethylvinylether. However the reaction of the (*S,S*)-BDPP-thiocinnamaldehyde complex **45** with vinyl ether does not give any free thiopyran as elimination product at all. Only the thiopyran complex **84** is formed as a mixture of two diastereomeric products.

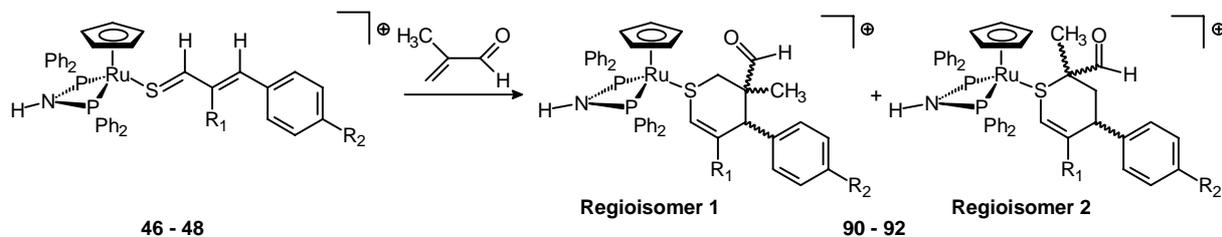


Complex	Cycloadduct	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	d.r.
<b>80</b>	<b>85</b>	H	H	H	0.62 : 0.26 : 0.12
<b>81</b>	<b>86</b>	H	H	Cl	0.44 : 0.30 : 0.26
<b>(82)</b>	<b>89</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	---
<b>83</b>	<b>87</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	0.66 : 0.18 : 0.16
<b>84</b>	---	CH <sub>3</sub>	H	H	0.57 : 0.43

Figure 160: Preparation of the thiopyran complexes **80** – **84** and elimination to the free thiopyrans **85** – **87**, **89**

The reaction of the (*S*)-Binap complexes **37** – **39** and the Cp\* complexes **61** – **66** with vinyl ether remained without success.

In the next step, HDA reactions with electron-poor dienophiles such as methacrolein were examined. The reaction of the achiral ruthenium thiocinnamaldehyde complexes **46** – **48** gave the thiopyran complexes **90** – **92** as mixtures of two regioisomers (Figure 161).



Complex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Regioisomer 1	Regioisomer 2
<b>90</b>	CH <sub>3</sub>	H	15%	85%
<b>91</b>	H	OCH <sub>3</sub>	100%	0%
<b>92</b>	H	H	76%	24%

Figure 161: Preparation of the dppa-thiopyran complexes **90** – **92**

The *para*-dimethylamino substituted complex **50** was the only dmpe-substituted thiocinnamaldehyde R<sub>2</sub> complex, which reacted with methacrolein. After purification, the dmpe thiopyran complex **93** was obtained in low yield (Figure 162). Any attempts to react the dmpe

substituted thiocinnamaldehyde complexes **49** and **51** or the Cp\* complexes **67** and **68** with methacrolein remained without results.

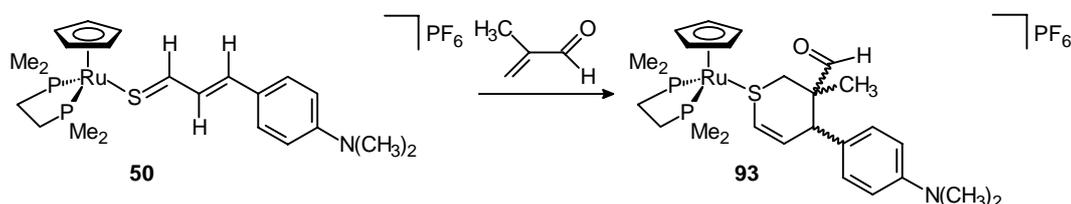
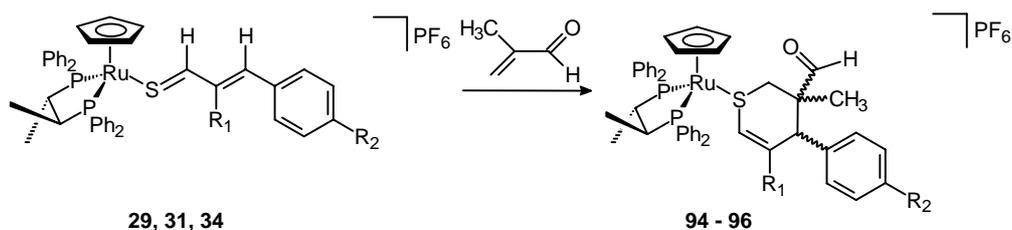


Figure 162: Preparation of the thiopyran complex **93**

Starting from the complexes **29**, **31** and **34** and methacrolein the ruthenium thiopyran complexes **94** – **96** can be synthesized as mixtures of two diastereomers (Figure 163). In contrast to the dppa thiocinnamaldehyde complexes **46** – **48**, only one regioisomeric compound is obtained in these HDA reactions.

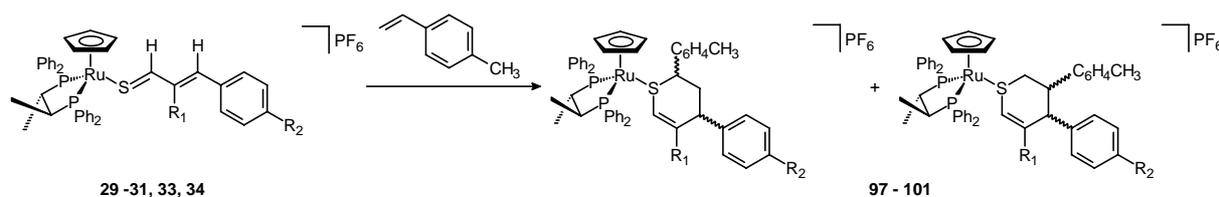


Complex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	d.r.
<b>94</b>	CH <sub>3</sub>	H	0.65 : 0.35
<b>95</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.68 : 0.32
<b>96</b>	H	OCH <sub>3</sub>	0.52 : 0.28 : 0.13 : 0.07

Figure 163: Preparation of the (*S,S*)-Chiraphos-thiopyran complexes **94** – **96**

However, the reaction of methacrolein with the (*S,S*)-BDPP complexes **40** – **45**, the (*S*)-Binap complexes **37** – **39** or the Cp\* complexes **61** – **66** in HDA reactions was not successful.

With *p*-methylstyrene, an electronically neutral dienophile, the derivatization of the thiocinnamaldehyde ligands of the chiral complexes **29** – **34** is successful. The thiopyran complexes **97** – **101** are formed as mixtures of several regioisomers or diastereomers (Figure 164). However no thiopyran complex was obtained in the reaction of the *o*-nitro-thiocinnamaldehyde complex **32** with *p*-methylstyrene.

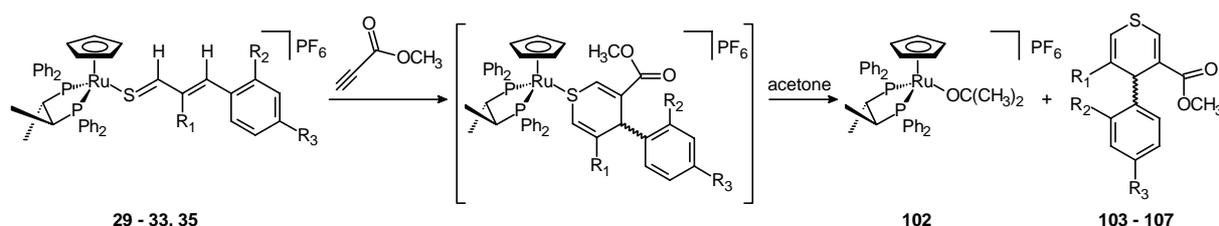


Complex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Isomer ratio
<b>97</b>	CH <sub>3</sub>	H	0.45 : 0.29 : 0.14 : 0.12
<b>98</b>	H	H	0.51 : 0.32 : 0.17
<b>99</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.60 : 0.40
<b>100</b>	H	Cl	0.39 : 0.38 : 0.13 : 0.10
<b>101</b>	H	OCH <sub>3</sub>	0.43 : 0.42 : 0.15

Figure 164: Preparation of the (*S,S*)-Chiraphos-thiopyran complexes **97** – **101**

Attempts, to react the (*S,S*)-BDPP complexes and Cp\*<sup>-</sup>{(*S,S*)-Chiraphos} complexes with *p*-methylstyrene remained without success.

(*S,S*)-Chiraphos substituted thiocinnamaldehyde complexes **29** – **33** and **35** behave in the reaction with propargylic acid methyl ester like the dppe derivatives. The formation of the 4*H*-thiopyran complexes was not obtained, but rather the formation of the ruthenium acetone complex **102** and of the uncoordinated 4*H*-thiopyrans **103** – **107** was observed (Figure 165). The accelerated elimination of the thiopyrans **103** – **107** is probably caused by the larger space requirement of the (*S,S*)-Chiraphos ligand compared to the dpmm ligand.

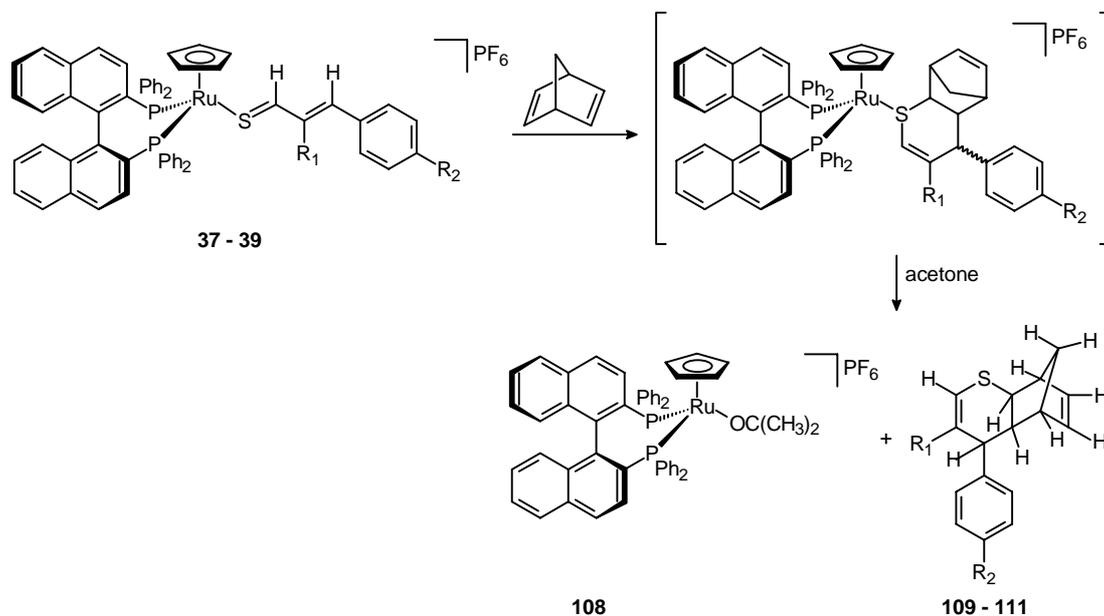


Cycloadduct	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>103</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>104</b>	H	H	H
<b>105</b>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>106</b>	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>107</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>

Figure 165: Preparation of the 4*H*-thiopyrans **103** – **107**

Exploiting of the ring strain of norbornadiene as a driving force of the HDA reaction, the reaction of (*S*)-Binap-thiocinnamaldehyde complexes **37** – **39**, which do not react with other

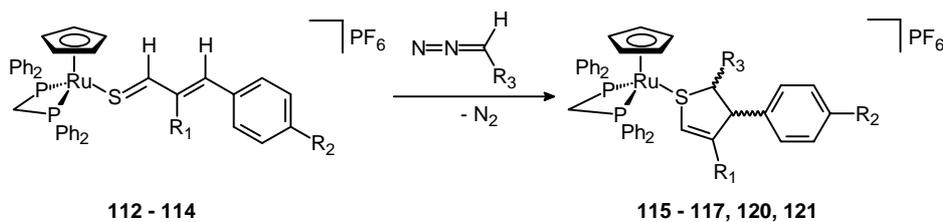
dienophiles, succeeded with norbornadiene. Contrary to the well-known reactions of the dppm or dppe thiocinnamaldehyde complexes, no ruthenium thiopyran complexes were obtained in the reaction of **37** – **39** with norbornadiene. Instead, the free 3-thia-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-dienes **109** – **111** and the ruthenium-*(S)*-Binap}-acetone complex **108** were formed (Figure 166).



Complex	Cycloadduct	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>37</b>	<b>109</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>38</b>	<b>110</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>39</b>	<b>111</b>	H	OCH <sub>3</sub>

Figure 166: Preparation of the 3-thia-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-dienes **109** – **111**

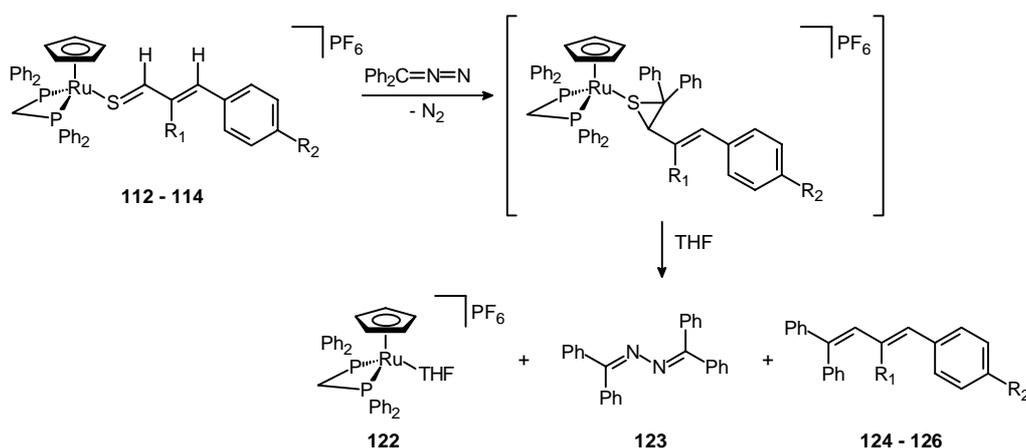
The third part of this work deals with cycloaddition reactions of thiocinnamaldehyde complexes with 1,3 dipolar molecules. While the dppm-thiocinnamaldehyde complexes **112** – **114** do not react with SO<sub>2</sub>, they react with diazomethane to give the 3-aryl-2,3-dihydrothiophene complexes **115** – **117** as mixtures of two diastereomers (Figure 167). The treatment of the complexes **112** – **114** with trimethylsilyldiazomethane or with phenyldiazomethane gives no cycloaddition products at all. Only the *trans*- $\alpha$ -methylthiocinnamaldehyde complex **112** and the *para*-dimethylamino-thiocinnamaldehyde complex **114** react with diazo acetic acid ethyl ester to give several not identified decomposition products along with the expected ruthenium thiophene complexes **120** and **121** in moderate yields (Figure 167).



Complex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	d.r.
<b>115</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	0.72 : 0.28
<b>116</b>	H	OCH <sub>3</sub>	H	---
<b>117</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	---
<b>120</b>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> Et	---
<b>121</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> Et	---

Figure 167: Preparation of the 3-aryl-2,3-dihydrothiophene complexes **115** – **117**, **120**, **121**

In the reactions with diphenyldiazomethane the expected ruthenium-3-aryl-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-thiophene complexes or the known ruthenium-3-(2-aryl-vinyl)-2,2-diphenyl-thiiran complexes **128** were not observed, but rather the ruthenium-dppm-THF complex **122** and the 1-aryl-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl derivatives **124** – **126** were obtained after the decomposition of the intermediate ruthenium thiiran complexes (Figure 168). Also the N, N'-dibenzhydryliden-hydrazine **123** was synthesised in this reaction as a by-product from diphenyldiazomethane.



Complex	Compound	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>112</b>	<b>124</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>113</b>	<b>125</b>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>114</b>	<b>126</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Figure 168: Preparation of the 1-aryl-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl derivatives **124** – **126**

Suitable yellow crystals of compound **126** were obtained for a x-ray determination. The structure exhibits normal bond angles and bond lengths (Figure 169).

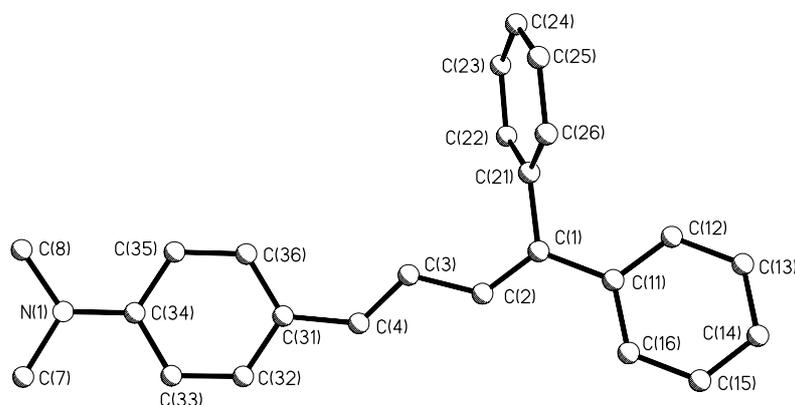
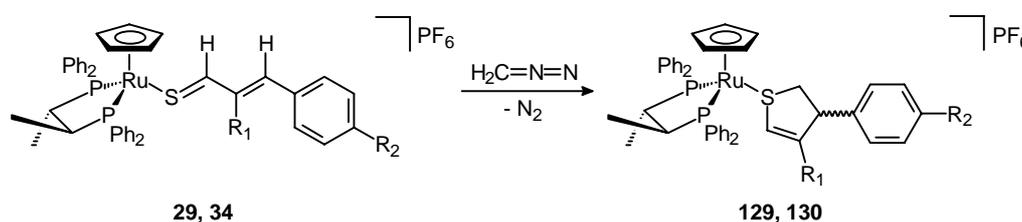


Figure 169: Structure of [4-(4,4-diphenyl-but-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amine (**126**)

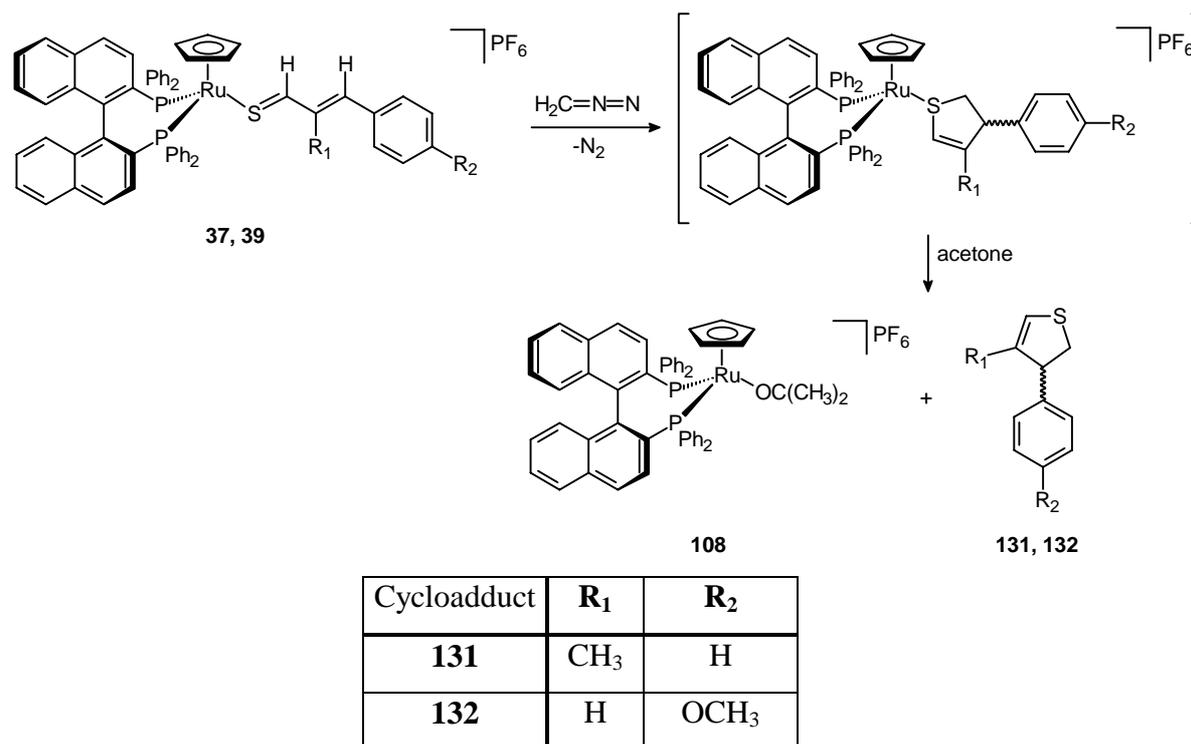
The reaction of the thiocinnamaldehyde complexes **29** and **34** with diazomethane gave the ruthenium- $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -3-aryl-2,3-dihydrothiophene complexes **129** and **130** as mixtures of two diastereomeric products (Figure 170).



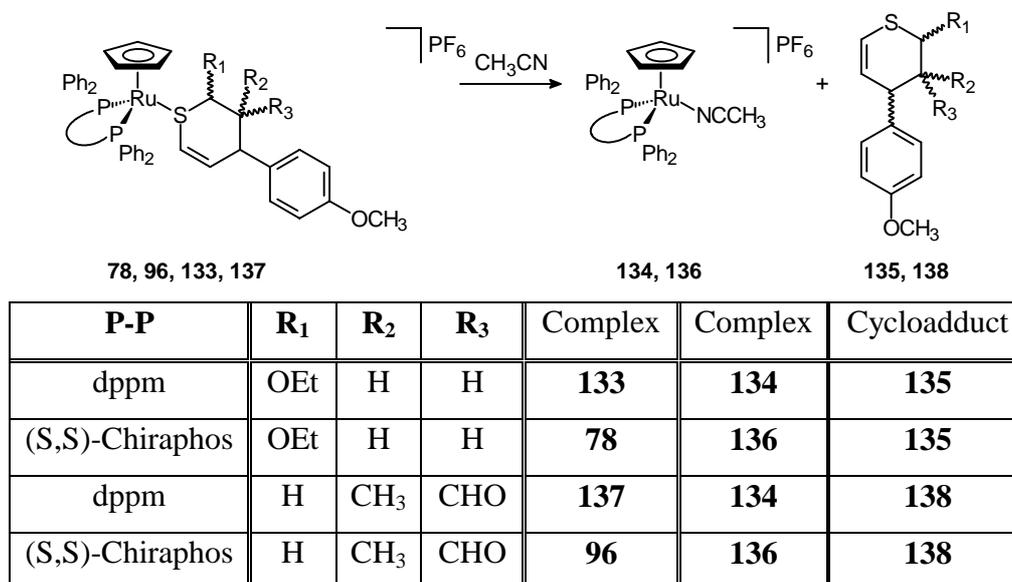
Complex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	d.r.
<b>129</b>	CH <sub>3</sub>	H	0.51 : 0.49
<b>130</b>	H	OCH <sub>3</sub>	0.54 : 0.46

Figure 170: Preparation of the ruthenium- $\{(S,S)\text{-Chiraphos}\}$ -3-aryl-2,3-dihydrothiophene complexes **129** and **130**

The complexes **37** and **39** are the only  $(S)$ -Binap-thiocinnamaldehyde complexes, which react with diazomethane. A spontaneous elimination of the thiophene ligands to form the ruthenium acetone complex **108** and the 3-aryl-2,3-dihydro-thiophenes **131** and **132** is observed (Figure 171). However, attempts to react the Cp\*-thiocinnamaldehyde complexes **61** – **68** with diazomethane remained completely without result.

Figure 171: Preparation of the 3-aryl-2,3-dihydro-thiophenes **131** and **132**

In a further part of this work the elimination reactions of the thiopyran ligands from the complex fragments are examined. The reaction of the thiopyran complexes **78** and **133** in boiling acetonitrile gave the free 2-ethoxy-4-(4-methoxy-phenyl)-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran **135** as a mixture of two diastereomers and the acetonitrile complexes **134** and **136** (Figure 172). If **137** and **96** are boiled in acetonitrile, two diastereomeric forms of the uncoordinated 4-(4-methoxy-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyde **138** and the complexes **134** and **136** are obtained.

Figure 172: Elimination of the thiopyranes **135** und **138**

By HPLC separation on a chiral column the enantiomeric mixtures of the free thiopyranes can be isolated. The diastereoselectivities, obtained by the (*S,S*)-Chiraphos ligand can be verified from the enantiomeric ratio of the uncoordinated thiopyranes. The elimination products of the racemic dppm complexes **133** and **137** give the expected separation of the enantiomers in a 1:1 ratio, whereas the diastereomeric excess of the main product of **135** (de: 80%) is approximately as large as the diastereomeric excess of **133** (de: 75%). The elimination products of the (*S,S*)-Chiraphos complexes **78** and **96** give a separation of the enantiomers of the main product in a ratio of 58:42 or 59:41, which corresponds to the diastereomeric ratio of **78** and **96**. A transition-metal mediated synthetic cycle for the uncoordinated thiopyran can be formulated due to the possibility to recover the organometallic compound (Figure 173).

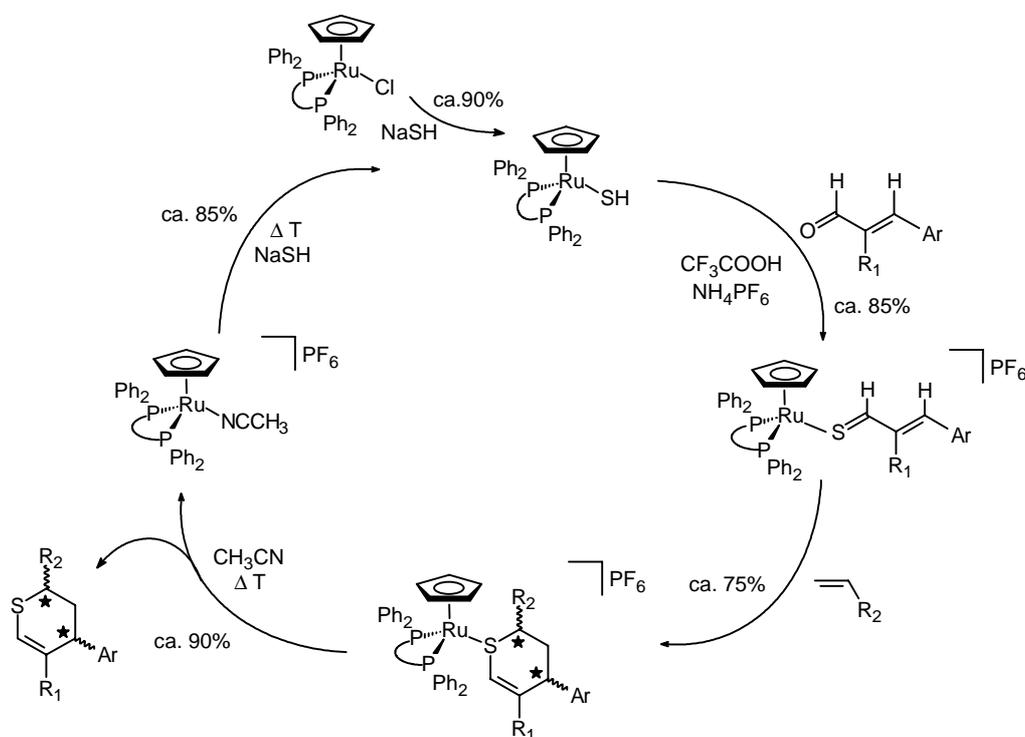


Figure 173: Reaction cycle for the preparation of the uncoordinated thiopyranes and the recovery of the ruthenium-bis(phosphane) complexes

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98 – 122.
- [2] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, Thieme Verlag, Stuttgart New York **1990**, 956 – 958.
- [3] L. F. Tietze, G. Kettschau, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 189, Springer Verlag, Berlin Heidelberg **1997**, 4- 9.
- [4] F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, New York **1990**, 1 – 41.
- [5] S. M. Weinreb, P. M. Scola, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1525 – 1534.
- [6] A. Ichihara, *Synthesis* **1987**, 207 – 222.
- [7] M. C. Lasne, J. L. Ripoll, *Synthesis* **1985**, 121 – 143.
- [8] D. Craig, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, 16, 187 – 238.
- [9] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773 – 801.
- [10] W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 840 – 854.
- [11] K. A. Jorgensen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3702 – 3733.
- [12] A. L. Lehninger, *Biochemie*, VCH, Weilheim **1987**, 567 – 581.
- [13] D. Adam, A. A. Freer, N. W. Isaaca, G. W. Kirby, A. Littlejohn, M. S. Rahman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 1261 – 1264.
- [14] S. G. Davies, J. P. McNally, A. J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 1 – 76.
- [15] S. L. Blystone, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1663 – 1679.
- [16] T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 2376 – 2382.
- [17] J. P. Collman, C. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, Mill Valley **1987**.
- [18] W. M. McGregor, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 199 – 205.
- [19] E. Campaigne, B. E. Edwards, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3760 – 3764.
- [20] H. Fischer, R. Stumpf, G. Roth, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 43, 125 – 196.
- [21] F. Duus, D. H. R. Barton, W. D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol 3, Pergamon Oxford **1979**.
- [22] D. Crich, L. Quintero, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1413 – 1432.
- [23] a) P. Metzner, *Phosphorus and Sulfur* **1991**, 58, 295 – 310; b) K. Hartke, *Phosphorus and Sulfur* **1991**, 58, 223 – 253.

- [24] a) R. E. Ireland, F. R. Brown, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1868 – 1880; b) Y. Tamaru, T. Harada, Z. I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2392 – 2398; c) E. Vedejs, S. J. Wittenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4357 – 4364.
- [25] E. Campaigne, in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Interscience, New York **1966**, 917 – 959.
- [26] G. Bringmann, B. Schöner, O. Schupp, W. A. Schenk, I. Reuther, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schering, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 275 – 284.
- [27] a) H. Viola, H. Hartenhauer, R. Mayer, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 269 – 277; b) E. Schaumann, in S. Patai (Hrsg.) *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups*, Vol. II, Part 2, Wiley New York **1989**, 1269 – 1367.
- [28] V. P. Rao, J. Chandrasekhar, V. Ramamurthy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 647 – 659.
- [29] E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6999 – 7001.
- [30] H. G. Giles, R. A. Marty, P. de Mayo, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 537 – 542.
- [31] A. C. Gaumont, L. Wazneh, J. M. Denis, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4927 – 4940.
- [32] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1390 – 1394.
- [33] A. Ohno, Y. Ohnishi, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 871 – 876.
- [34] a) J. F. Biemann, J. B. Ducep, J. J. Vincens, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1801 – 1805; b) J. W. Greidanus, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 401 – 404.
- [35] a) K. Präfcke, C. Weichsel, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1399 – 1405; R. Sato, S. Satoh, *Synthesis* **1991**, *9*, 785 – 786; c) S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3087 – 3128.
- [36] R. Bourdon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 722 – 726.
- [37] 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. Le Goff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3800 – 3803.
- [38] a) R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1187 – 1188; b) R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 279 – 280.
- [39] R. Okazaki, N. Kumon, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5949 – 5951.
- [40] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 62 – 69.
- [41] H. W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 435 – 491.

- [42] H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 492 – 503.
- [43] J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1487 – 1498.
- [44] a) H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block, L. K. Revelle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 287 – 288; b) R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Top. Current Chem.* **1979**, *86*, 139 – 195.
- [45] a) H. W. Kroto, R. J. Suffolk, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 545 – 548; b) R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 52 – 53.
- [46] S. Bleisch, R. Mayer, *Chem. Ber.* **1967**, *93*, 100 – 103.
- [47] S. McKenzie, D. H. Reid, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 145 – 150.
- [48] a) I. Thomsen, K. Clausen, S. Scherbye, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 693 – 697; b) B. S. Pederson, S. Scherbye, N. Nilsson, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223 – 228.
- [49] a) K. F. Wai, M. P. Sammei, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 183 – 187; b) T. Saito, Y. Shundo, S. Kitazawa, S. Motoki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 600 – 603.
- [50] a) E. Schaumann, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1986**, *95*, 995 – 1008; b) E. Schaumann, S. Winter-Extra, G. Ruhter, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4200 – 4202; c) B. Schuler, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4111 – 4112.
- [51] A. Capperucci, A. Delg Innocenti, A. Ricci, A. Mordini, G. Reginato, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7323 – 7328.
- [52] W. M. McGregor, D. C. Sherrington, *Chem Soc. Rev.* **1993**, 199 – 204.
- [53] A. Delg Innocenti, A. Capperucci, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2171 – 2186.
- [54] E. Vedejs, D. A. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1683 – 1685.
- [55] a) J. Cheney, C. J. Moores, J. A. Raleigh, A. I. Scott, D. W. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 47 – 48; b) J. Cheney, C. J. Moores, J. A. Raleigh, A. I. Scott, D. W. Young, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1974**, 986 – 998.
- [56] a) G. W. Kirby, A. D. Sclare, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 2329 – 2338; b) S. S. M. Choi, G. W. Kirby, M. P. Mahajan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 191 – 198; c) G. A. Krafft, P. T. Meinke, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1947 – 1950.
- [57] K. Friedrich, H. J. Gallmeier, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2971 – 2972.
- [58] a) L. Morin, J. Lebaud, D. Paquer, R. Chaussin, D. Barillier, *Phosphorus and Sulfur* **1979**, *7*, 69 – 80; b) I. Ojima, K. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1539 – 1545.
- [59] P. Metzner, *Topics in Current Chemistry* **204**, 127 – 181.
- [60] R. Mayer, J. Morgenstern, J. Fabian, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 157 – 167.

- [61] a) P. Beak, Y. S. Park, C. Liu, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7410 – 7418; b) J. Shi, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 371 – 384.
- [62] D. S. C. Black, K. G. Watson, *Austral. J. Chem.* **1973**, *26*, 2491 – 2504.
- [63] a) W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 257 – 273; b) W. A. Schenk, N. Burzlaff, H. Burzlaff, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1633 – 1639.
- [64] a) B.A. Karcher, R.A. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 387 – 393. b) M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 841 – 844.
- [65] a) R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5604 – 5608; b) H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 954 – 960.
- [66] a) N. Q. Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1507 – 1508; b) N. Q. Méndez, C. L. Mayne, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1509 – 1511.
- [67] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 901 – 902.
- [68] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 73 – 89.
- [69] H. Fischer, K. Treier, C. Kalbas, J. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1050 – 1051.
- [70] H. Fischer, K. H. Fluck, C. Troll, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2675 – 2680.
- [71] J. A. Gladysz, R. W. Avakian, *Syn. React. Inorg. Met. Metal.-Org. Chem.* **1975**, *5*, 247 – 255.
- [72] H. Werner, O. Kolb, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 880-887.
- [73] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 723 – 724.
- [74] N. Burzlaff, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [75] H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, C. F. Marais, J. T. Z. Hattingh, L. Linford, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 337 – 349.
- [76] M. Muraoka, T. Yamamoto, S. Ajimi, H. Yamaguchi, T. Koinuma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, 667 – 671.
- [77] T. Beucke, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1996**.
- [78] a) H. Fischer, U. Gerbing, A. Triliomis, G. Müller, B. Huber, J. Riedle, J. Hoffmann, P. Burger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2095 – 2102; b) H. Fischer, J. Hoffmann, U. Gerbing, A. Triliomis, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 229 – 244.
- [79] H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing, J. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 127 – 133.

- [80] K. Takahashi, M. Iwanami, A. Tsai, P. L. Chang, R. L. Harlow, L. E. Harris, J. E. McCaskie, C. E. Pfluger, D. C. Dittmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6113 – 6114.
- [81] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim **1970**.
- [82] D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, London **1987**, 214 – 224.
- [83] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717 – 2720.
- [84] M. Yasuda, K. Harano, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 659 – 664.
- [85] a) H. Block, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 492 – 503; b) L. F. Lee, M. G. Dalson, R. K. Howe, B. R. Stults, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3216 – 3218.
- [86] a) G. W. Kirby, A. W. Lothead, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1029 – 1030; b) G. A. Kraft, P. T. Meinke, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1947 – 1950.
- [87] E. Vedejs, J. S. Stults, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5452 – 5460.
- [88] G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 651 – 692.
- [89] a) M. Ohno, T. Sasaki, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **1984**, *42*, 125 – 131; b) A. J. Boulton, A. McKillop, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Oxford, **1984**, 885 – 942.
- [90] T. Karakasa, S. Motoki, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4147 – 4150.
- [91] T. Karakasa, S. Motoki, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4151 – 4155.
- [92] 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 – 6612.
- [93] H. Tanaka, S. Kametani, T. Saito, S. Motoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 667 – 674.
- [94] S. Yamabe, S. Kawajiri, T. Minato, T. Machiguchi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1122 – 1127.
- [95] N. K. Wilson, J. B. Stothers, *Top. Stereochem.* **1974**, *8*, 1 – 158.
- [96] T. Karakasa, H. Yamaguchi, S. Motoki, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 927 – 930.
- [97] S. Motoki, T. Saito, T. Karakasa, H. Kato, T. Matsushita, S. Hayashibe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 2281 – 2283.
- [98] S. Motoki, T. Saito, T. Karakasa, T. Matsushita, E. Furono, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 2943 – 2948.
- [99] T. Karakasa, S. Motoki, *Chem. Lett.* **1980**, 879 – 882.
- [100] G. M. Li, M. Segi, T. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 3515 – 3518.
- [101] H. Ohmura, S. Motoki, *Phosphorus and Sulfur* **1983**, *16*, 19 – 28.

- [102] K. Nishide, S. Ohsugi, M. Node, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 371 – 375.
- [103] a) V. A. Usov, L. V. Timokhina, M G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **1990**, *59*, 378 – 395; b) P. Metzner, *Synthesis* **1992**, 1185 – 1199.
- [104] a) H. Fischer, D. Reindl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 351 – 361; b) H. Fischer, A. Früh, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 211 – 221.
- [105] H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 155 – 167.
- [106] H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 65 – 78.
- [107] H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing, J. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 667 – 668.
- [108] H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing, J. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 725 – 732.
- [109] a) F. Plavac, C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2115 – 2118; b) H. Ohmura, S. Motoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1131 – 1137; c) H. Ohmura, S. Motoki, *Chem. Lett.* **1981**, 235 – 238.
- [110] M. Stemmler, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1999**.
- [111] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, Thieme Verlag, Stuttgart New York **1990**, 4594.
- [112] a) J. Kuthan, P. Sebek, S. Bohm, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1994**, *59*, 179 – 244; b) M. Weissenfels, M. Pulst, D. Greif, *Sulfur Rep.* **1993**, *15*, 161 – 233.
- [113] S. Goldmann, T. Gunther, M. Schramm, Bayer AG, *EP 0091051*, **1983**.
- [114] a) H. Maruoka, K. Yamagata, M. Yamazaki, *J. Heterocyclic Chem.* **2002**, *39*, 217 – 220; b) H. Al-Badri, N. Collignon, J. Maddaluno, S. Masson, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3909- 3919; c) I. T. Barnish, C.W. G. Fishwick, D. R. Hill, C. Szantay, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7879 – 7890.
- [115] a) J. D. Hepworth, B. M. Heron, *Progr. Heterocycl. Chem.* **1999**, *11*, 299 – 318; b) A. H. Ingall, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Elsevier, Oxford **1996**, *5*, 501 – 617; c) J. D. Hepworth, B. M. Heron, *Progr. Heterocycl. Chem.* **1995**, *7*, 268 – 293; d) J. D. Hepworth, B. M. Heron, *Progr. Heterocycl. Chem.* **1994**, *6*, 271 – 300.
- [116] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, Thieme Verlag, Stuttgart New York **1990**, 4592 - 4593.
- [117] S. Rajappa, M. V. Natekar, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Elsevier, Oxford **1996**, *2*, 492 – 606.
- [118] K.Gollnick, K. Knutzen-Mies, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4027 – 4031.
- [119] S. Gronowitz in *Thiophene and its Derivates*, Part 1 (Hrsg. S. Gronowit), Wiley, New York **1985**, 1 – 213.

- [120] G. Capozzi, S. Menichetti, C. Nativi in *The Synthesis of Sulphones, Sulfoxides and Cyclic Sulphides* (Hrsg. S. Patia, Z. Rappoport), Wiley, New York **1994**, 529 – 648.
- [121] J. Nakayama in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol 2 (Hrsg. A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford **1996**, 607 - 677.
- [122] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3875 – 3883.
- [123] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 78-80.
- [124] W. A. Schenk, T. Stur, *Z. Naturforsch. B*, **1990**, 45, 1495-1498.
- [125] G. Consiglio, F. Morandini, F. Bangerter, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 455-457.
- [126] J. B. Hoke, L. S. Hollis, E. W. Stern, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 193 – 196.
- [127] H. Takahashi, T. Kawakita, M. Ohno, M. Yoshioka, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5691 – 5700.
- [128] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35 b, 64 – 67.
- [129] O. D. Gupta, W. A. Kamil, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2126 – 2129.
- [130] H. Schmidbaur, S. Lautenschläger, F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 173 – 180.
- [131] a) M. S. Balakrishna, K. Ramaswamy, R. M. Abhyankar, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 560, 131 – 136; b) J. Ellermann, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll, D. Pohl, *Monatsh. Chem.* **1996**, 127, 783 – 800; c) J. Geicke, I. P. Lorenz, M. Engel, K. Polborn, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 157 – 161.
- [132] B. Vedder, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [133] L. F. Szczepura, K. J. Takenchi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1772 – 1777.
- [134] C. Eichhorn, *geplante Dissertation*, Universität Würzburg **2003**.
- [135] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 509 – 551.
- [136] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart **1988**, 373 – 418.
- [137] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart **1988**, 62.
- [138] a) L. D. Field, T. W. Hambley, T. He, A. F. Masters, P. Turner, *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 1035 – 1042; b) H. Katayama, T. Yoshida, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 203 – 206.
- [139] H. Lehmkuhl, M. Bellenbaum, J. Grundke, H. Mauermann, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1719 – 1728.
- [140] B. Steinmetz, *Dissertation*, Universität Würzburg **1999**.

- [141] I. T. Barnish, C. W. G. Fishwick, D. R. Hill, C. Szantay, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6771 – 6790.
- [142] A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245 – 1253.
- [143] P- Laszlo, P. R. Schleyer, *J. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1171 – 1172.
- [144] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870 – 2871.
- [145] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim **1992**, 91 – 94.
- [146] T. Sasaki, T. Hori, M. Shigeta, K. Sato, Sumito Seika Kk., *JP 07017970*, **1995**.
- [147] R. Huisgen, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *51*, 117 – 120.
- [148] F. Servatius, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [149] H. Maruoka, K. Yamagata, M. Yamazaki, *Ann. Chem.* **1994**, 993 – 997.
- [150] N. N. Sauer, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1987**, *226*, 2160 – 2164.
- [151] a) I. Kalwisch, L. Xingya, J. Gottstein, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7032 – 7033; b) R. Huisgen, L. Xingya, *Heterocycles* **1983**, *20*, 2363 – 2368; c) R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwisch, L. Xingya, G. Mloston, J. R. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 511 – 532.
- [152] H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, B. Windmüller, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4461 – 4470.
- [153] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907 – 4917.
- [154] a) W. Schenk, J. Frisch, W. Adam, F. Pechtl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1699 – 1701; b) J. M. Faller, Y. Ma, *Organometallics* **1992**, *11*, 2726 – 2729.
- [155] W. A. Schenk, J. Bezler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 605 – 611.
- [156] a) P. M. Treichel, D. A. Komar, P. J. Vincenti, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, *14*, 383 – 400; R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1988**, *7*, 1891 – 1893.
- [157] K. Burger, E. Höß, N. Sewald, K. Geith, J. R. Riede, P. Bissinger, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1695 – 1708.
- [158] H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Paciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444 – 1456.
- [159] R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnet, P. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauck, S. Ito, A. Langemann, E. Le Goff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3800 – 3802.

- [160] M. Muraoka, T. Yamamoto, K. Enomoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1989**, 1241 – 1252.
- [161] M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1976- 1978.
- [162] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1987**, 72-81.
- [163] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke, Stuttgart **1954**, 371-380.
- [164] S. A. Butter, J. Chatt, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 185-191.
- [165] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490-1494.
- [166] a) Straus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *393*, 311. b) D. K. Olsen, B. E. Torian, C. D. Morgan, L. L. Braun, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4049-4052. c) E. Kolehmainen, K. Laihia, P. Mänttari, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1109-1113.
- [167] G. S. Ashby, M. I. Bruce, I. B. Tomkins, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1003-1016.
- [168] M. T. Reetz, A. Gosberg, R. Goddard, S. H. Kyung, *J. Chem Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2077 – 2078.
- [169] a) F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119 – 121; b) U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2106 – 2111; c) D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 466 – 469.
- [170] a) N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* **1984**, 1161 – 1164; b) T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *3*, 274 – 278; c) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698 – 1719.
- [171] H. Lehmkuh, M. Bellenbaum, J. Grundke, H. Mauermann, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1719 –1728.
- [172] T. H. Black, *Aldrichim. Acta* **1983**, *16*, 3 – 10.
- [173] a) N. Burzlaff, persönliche Mitteilung; b) X. Creary, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 207 – 216.
- [174] a) J. B. Miller, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 560 – 561; b) J. Smith, B. Howard, *Org. Synth.* **1955**, *3*, 351 – 352.

## 8. Anhang

### 8.1 Struktur von [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (126)

Für die Diffraktometermessung geeignete klare gelbe Kristalle konnten aus Ether und Pentan erhalten werden. Die Daten wurden an einem BRUKER SMART-APEX CCD Diffraktometer (Mo-K $\alpha$  Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm) bei einer Temperatur von 193(2) K gemessen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXS-97) gelöst und durch Full-matrix least-squares Methoden gegen F<sup>2</sup> (SHELX-97) verfeinert.

Von den 13666 Reflexen waren 3938 symmetrieunabhängig. R(int) = 0.0239, R(sigma) = 0.0461. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen, gekoppelt an die zugehörigen C-Atome, bei den Rechnungen berücksichtigt. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS 2 durchgeführt.

Tabelle 71: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (126)

Identification code	sad	
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N	
Formula weight	351.95	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 18.3771(14) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 10.7927(8) Å	$\beta = 106.3070(10)^\circ$ .
	c = 9.7587(7) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	1857.7(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.258 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.073 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	747	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>	

Theta range for data collection	2.21 to 28.29°.
Index ranges	-24<=h<=24, -14<=k<=14, -12<=l<=12
Reflections collected	13666
Independent reflections	3938 [R(int) = 0.0239]
Completeness to theta = 28.29°	94.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3938 / 2 / 229
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.330
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0840
R indices (all data)	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1147
Absolute structure parameter	0(6)
Largest diff. peak and hole	0.238 and -0.262 e.Å <sup>-3</sup>

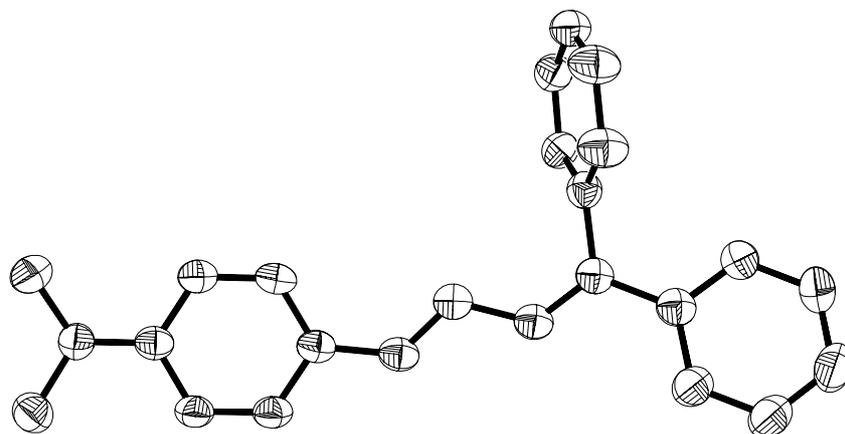
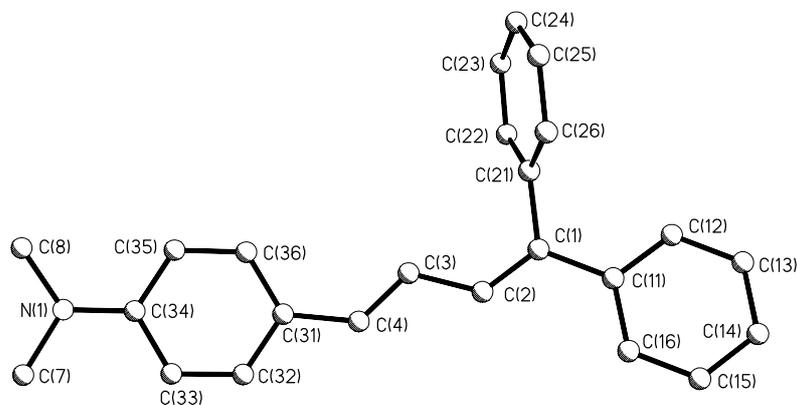
Abbildung 174: Schwingungsellipsoide für **126**Abbildung 175: Numerierung für **126**

Tabelle 72: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für [4-(4,4-Diphenyl-buta-1,3-dienyl)-phenyl]-dimethyl-amin (**126**). U (eq) wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)		x	y	z	U (eq)
C(1)	1596(2)	6958(2)	7291(3)	39(1)	C(22)	1028(2)	9065(3)	7313(3)	43(1)
C(2)	1408(2)	6581(2)	5923(3)	41(1)	C(23)	603(2)	9917(3)	7827(3)	47(1)
C(3)	724(2)	6849(3)	4810(3)	41(1)	C(24)	249(2)	9560(3)	8836(3)	51(1)
C(4)	582(2)	6326(3)	3511(3)	42(1)	C(25)	311(2)	8350(3)	9304(4)	58(1)
C(7)	-2031(2)	5424(3)	2436(3)	55(1)	C(26)	749(2)	7513(3)	8812(3)	54(1)
C(8)	-2693(2)	6925(3)	1327(4)	61(1)	C(31)	-91(2)	6397(2)	2296(3)	39(1)
C(11)	2295(2)	6516(3)	8339(3)	43(1)	C(32)	-129(2)	5627(3)	1132(3)	43(1)
C(12)	2631(2)	7196(3)	9564(3)	53(1)	C(33)	-746(2)	-598(3)	-58(3)	44(1)
C(13)	3297(2)	6790(4)	10539(4)	66(1)	C(34)	-1374(2)	6364(3)	-152(3)	42(1)
C(14)	3635(2)	5709(4)	10312(4)	65(1)	C(35)	-1342(2)	7134(3)	1029(3)	43(1)
C(15)	3309(2)	5027(3)	9105(4)	59(1)	C(36)	-720(2)	7144(2)	2206(3)	42(1)
C(16)	2651(2)	5414(3)	8141(4)	51(1)	N(1)	-1983(1)	6381(2)	-1368(3)	48(1)
C(21)	1113(2)	7864(3)	7800(3)	40(1)					

Tabelle 73: Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) für **126**

C(1)-C(2)	1.345(4)	C(11)-C(16)	1.397(4)	C(24)-C(25)	1.378(5)
C(2)-C(3)	1.442(4)	C(12)-C(13)	1.393(4)	C(25)-C(26)	1.383(4)
C(1)-C(11)	1.479(4)	C(13)-C(14)	1.369(5)	C(31)-C(36)	1.391(4)
C(1)-C(21)	1.496(4)	C(14)-C(15)	1.375(5)	C(31)-C(32)	1.394(4)
C(3)-C(4)	1.345(4)	C(15)-C(16)	1.372(4)	C(32)-C(33)	1.376(4)
C(4)-C(31)	1.455(4)	C(21)-C(22)	1.374(4)	C(33)-C(34)	1.402(4)
C(7)-N(1)	1.452(4)	C(21)-C(26)	1.391(4)	C(34)-N(1)	1.384(4)
C(8)-N(1)	1.442(4)	C(22)-C(23)	1.388(4)	C(34)-C(35)	1.408(4)
C(11)-C(12)	1.391(4)	C(23)-C(24)	1.379(4)	C(35)-C(36)	1.374(4)

C(2)-C(1)-C(11)	121.2(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.9(3)	C(32)-C(31)-C(4)	118.0(2)
C(2)-C(1)-C(21)	121.1(3)	C(15)-C(16)-C(11)	121.4(3)	C(33)-C(32)-C(31)	122.8(3)
C(11)-C(1)-C(21)	117.6(2)	C(22)-C(21)-C(26)	118.2(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	127.9(3)	C(22)-C(21)-C(1)	121.5(2)	N(1)-C(34)-C(33)	121.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	121.5(3)	C(26)-C(21)-C(1)	120.3(3)	N(1)-C(34)-C(35)	122.2(3)
C(3)-C(4)-C(31)	129.8(3)	C(21)-C(22)-C(23)	121.4(3)	C(33)-C(34)-C(35)	116.7(3)
C(12)-C(11)-C(16)	117.2(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(3)	C(36)-C(35)-C(34)	121.5(3)
C(12)-C(11)-C(1)	120.9(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.3(3)	C(35)-C(36)-C(31)	122.0(3)
C(16)-C(11)-C(1)	122.0(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(3)	C(34)-N(1)-C(8)	120.0(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.9(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.7(3)	C(34)-N(1)-C(7)	118.6(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.6(4)	C(36)-C(31)-C(32)	116.3(3)	C(8)-N(1)-C(7)	115.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.0(3)	C(36)-C(31)-C(4)	125.7(3)		

Tabelle 74: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **126**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	45(2)	37(1)	39(2)	4(1)	16(1)	-1(1)
C(2)	45(2)	40(1)	41(2)	1(1)	19(1)	-1(1)
C(3)	44(2)	38(1)	44(2)	2(1)	18(1)	-2(1)
C(4)	50(2)	39(1)	41(2)	1(1)	22(1)	1(1)
C(7)	57(2)	56(2)	51(2)	-6(2)	15(2)	-2(2)
C(8)	46(2)	63(2)	75(3)	-10(2)	17(2)	7(2)
C(11)	47(2)	45(2)	41(2)	3(1)	19(1)	-1(1)
C(12)	57(2)	59(2)	42(2)	-1(2)	12(2)	10(2)
C(13)	63(2)	84(3)	42(2)	-2(2)	2(2)	11(2)
C(14)	51(2)	87(3)	52(2)	13(2)	10(2)	15(2)
C(15)	57(2)	63(2)	59(2)	12(2)	20(2)	18(2)
C(16)	49(2)	52(2)	52(2)	4(1)	15(2)	6(1)
C(21)	39(1)	43(1)	37(2)	2(1)	10(1)	-1(1)
C(22)	41(2)	43(2)	46(2)	3(1)	13(1)	1(1)
C(23)	47(2)	43(2)	51(2)	-1(1)	12(1)	-1(1)
C(24)	47(2)	52(2)	54(2)	-9(2)	14(2)	4(1)
C(25)	68(2)	58(2)	59(2)	0(2)	38(2)	2(2)
C(26)	68(2)	47(2)	58(2)	6(2)	34(2)	3(2)
C(31)	49(2)	33(1)	39(2)	3(1)	18(1)	2(1)
C(32)	49(2)	43(2)	42(2)	-1(1)	19(1)	8(1)
C(33)	49(2)	45(2)	42(2)	-6(1)	17(1)	7(1)
C(34)	47(2)	42(2)	41(2)	0(1)	19(1)	2(1)
C(35)	49(2)	41(2)	44(2)	1(1)	18(1)	6(1)
C(36)	52(2)	36(1)	44(2)	-4(1)	23(1)	2(1)
N(1)	43(1)	57(2)	44(2)	-6(1)	11(1)	4(1)

## 8.2 Struktur von *para*-Dimethylamino-Zimtaldehyd (140)

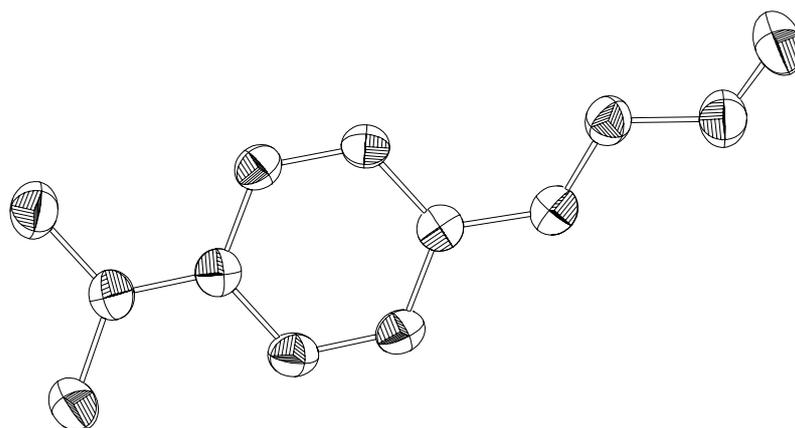
Für Diffraktometermessungen geeignete klare, gelbe Kristalle konnten aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan erhalten werden. 25 zentrierte Reflexe eines Einkristallbruchstückes von ca. 0.3 x 0.3 x 0.1 mm<sup>3</sup> im Bereich von 10° < Θ < 15° ergaben bei 193 K eine orthorhombische Elementarzelle mit a = 9.890(2) Å, b = 7.6091(15) Å, c = 25.428(5) Å (Z = 8, ρ<sub>(calc.)</sub> = 1.216 mg/mm<sup>3</sup>, V = 1913.6(7) Å<sup>3</sup>). Im Bereich von 2° < Θ < 26° wurde etwas mehr als ein Viertel der Reflexionsphäre vermessen (h = -12,12, k = -9,0, l = -31,2, Enraf-Nonius-CAD4 Diffraktometer, Mo K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, Filterfaktor 15.20, λ = 0.71073 Å). Von den 3993 ausgewerteten Intensitäten waren 1879 symmetrieunabhängig.

Abtastungen von 9 Reflexen dienten als Grundlage für eine empirische Absorptionskorrektur. Eine Zerfallskorrektur wurde nicht durchgeführt (Intensitätsverlust: -0.2 % in 28 h). Die Lösung der Struktur gelang mithilfe der Direkten-Methode (Programmpaket SHELXS 97) in der Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> (Nr. 61). Die Wasserstoffatome wurden alle gefunden. Least-Squares-Zyklen zur Verfeinerung des Strukturmodells (Programmpaket SHELXL 97) mit 171 Parametern und 1879 verwendeten Reflexen ergab ein Reflex/Parameterverhältnis von 11/1 und führten zu R-Werten von R<sub>1</sub> = 0.0406 (R<sub>1</sub> = 0.0536 (all data)), wR<sub>2</sub> = 0.1021. Die 5 höchsten Maxima einer abschließenden Differenzfouriersynthese lagen unter 0.166 e/Å<sup>3</sup>.

Tabelle 75: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für den *para*-Dimethylamino-Zimtaldehyd (140)

Identification code	ste3	
Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO	
Formula weight	175.22	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pbc <sub>a</sub> (No. 61)	
Unit cell dimensions	a = 9.890(2) Å	α = 90°.
	b = 7.6091(15) Å	β = 90°.
	c = 25.428(5) Å	γ = 90°.
Volume	1913.6(7) Å <sup>3</sup>	
Z	8	

Density (calculated)	1.216 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.078 mm <sup>-1</sup>
F(000)	752
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.61 to 25.98°.
Index ranges	-12<=h<=12, -9<=k<=0, -31<=l<=2
Reflections collected	3993
Independent reflections	1879 [R(int) = 0.0414]
Completeness to theta = 25.98°	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9922 and 0.9770
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1879 / 0 / 171
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1021
R indices (all data)	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1126
Extinction coefficient	0.0103(12)
Largest diff. peak and hole	0.166 and -0.141 e.Å <sup>-3</sup>

Abbildung 176: Schwingungsellipsoide für **140**

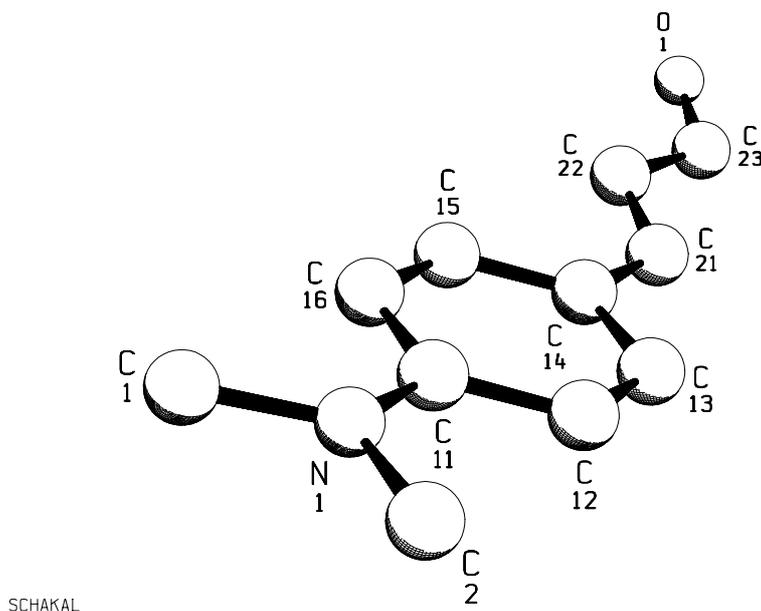
Abbildung 177: Numerierung für **126**

Tabelle 76: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für *para*-Dimethylamino-Zimtaldehyd (**140**).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	8844(1)	1709(2)	5738(1)	42(1)
O(1)	8284(2)	2107(2)	9244(1)	75(1)
C(1)	7700(2)	812(3)	5509(1)	49(1)
C(2)	9905(2)	2336(3)	5390(1)	51(1)
C(11)	8905(1)	2030(2)	6267(1)	34(1)
C(12)	9982(1)	3001(2)	6485(1)	38(1)
C(13)	10036(1)	3323(2)	7017(1)	36(1)
C(14)	9056(1)	2704(2)	7366(1)	33(1)
C(15)	7984(1)	1742(2)	7148(1)	34(1)
C(16)	7901(1)	1419(2)	6617(1)	35(1)
C(21)	9204(1)	3043(2)	7923(1)	36(1)
C(22)	8485(2)	2365(2)	8322(1)	39(1)
C(23)	8820(2)	2768(3)	8860(1)	51(1)

Tabelle 77: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für **140**

N(1)-C(11)	1.3686(19)	C(11)-C(16)	1.412(2)	C(15)-C(16)	1.375(2)
N(1)-C(1)	1.444(2)	C(12)-C(13)	1.375(2)	C(21)-C(22)	1.341(2)
N(1)-C(2)	1.453(2)	C(13)-C(14)	1.3971(19)	C(22)-C(23)	1.442(2)
O(1)-C(23)	1.218(2)	C(14)-C(15)	1.4035(19)		
C(11)-C(12)	1.409(2)	C(14)-C(21)	1.447(2)		

C(11)-N(1)-C(1)	121.03(13)	C(13)-C(14)-C(15)	116.62(13)
C(11)-N(1)-C(2)	120.53(13)	C(13)-C(14)-C(21)	119.55(13)
C(1)-N(1)-C(2)	118.38(14)	C(15)-C(14)-C(21)	123.82(12)
N(1)-C(11)-C(12)	120.85(13)	C(16)-C(15)-C(14)	121.82(13)
N(1)-C(11)-C(16)	121.93(13)	C(15)-C(16)-C(11)	121.14(13)
C(12)-C(11)-C(16)	117.22(13)	C(22)-C(21)-C(14)	128.12(14)
C(13)-C(12)-C(11)	120.60(13)	C(21)-C(22)-C(23)	120.88(15)
C(12)-C(13)-C(14)	122.59(13)	O(1)-C(23)-C(22)	124.90(18)

Symmetry transformations use- to generate equivalent atoms:

0.5-x, 0.0-y, 0.5+z

0.0-x, 0.5+y, 0.5-z

0.5+x, 0.5-y, 0.0-z

Tabelle 78: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **140**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(1)	43(1)	49(1)	33(1)	4(1)	-2(1)	-3(1)
O(1)	69(1)	119(1)	36(1)	-2(1)	2(1)	-5(1)
C(1)	58(1)	49(1)	41(1)	-3(1)	-5(1)	-8(1)
C(2)	49(1)	66(1)	36(1)	5(1)	3(1)	-2(1)
C(11)	35(1)	30(1)	36(1)	3(1)	-2(1)	5(1)
C(12)	34(1)	38(1)	41(1)	6(1)	2(1)	-2(1)
C(13)	33(1)	33(1)	43(1)	2(1)	-3(1)	-3(1)
C(14)	34(1)	27(1)	37(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
C(15)	32(1)	31(1)	38(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(16)	34(1)	31(1)	39(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
C(21)	36(1)	32(1)	41(1)	-3(1)	-3(1)	2(1)
C(22)	36(1)	42(1)	38(1)	-6(1)	-2(1)	3(1)
C(23)	47(1)	65(1)	40(1)	-8(1)	-3(1)	5(1)

Tabelle 79: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6830(20)	1450(30)	5601(8)	66(6)
H(1B)	7620(20)	-330(30)	5648(9)	84(7)
H(1C)	7768(19)	810(30)	5131(9)	72(6)
H(2A)	10000(20)	3620(30)	5404(8)	81(7)
H(2B)	9660(20)	1990(30)	5032(10)	83(7)
H(2C)	10798(19)	1880(20)	5501(8)	58(5)
H(12)	10708(17)	3420(20)	6261(7)	45(4)
H(13)	10805(15)	3930(20)	7149(6)	42(4)
H(15)	7269(15)	1300(20)	7376(6)	38(4)
H(16)	7141(15)	750(20)	6490(6)	40(4)
H(21)	9950(17)	3840(20)	8015(7)	51(5)
H(22)	7747(17)	1570(20)	8266(6)	42(4)
H(23)	9604(19)	3590(30)	8897(7)	56(5)

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Marco Stemmler

geb. am 5.6.1974 im Würzburg

verheiratet

## Schulische Ausbildung:

09/80 – 07/83 Pestalozzi-Grundschule Würzburg

09/83 – 07/84 Josef-Grundschule Würzburg

09/84 – 07/93 Röntgengymnasium Würzburg

## Schulabschluss:

06/93 Abitur (Allgemeine Hochschulreife)

## Akademische Ausbildung:

11/93 Beginn des Studiums der Chemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

05/96 Diplom-Vorprüfung

11/98 Mündliche Diplom-Hauptprüfung

01/99 – 09/99 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. W. A. Schenk zum Thema: „Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe, Synthese und Cycloadditionsreaktionen“.

11/99 – 09/02 Anfertigung der vorliegenden Dissertation im gleichen Arbeitskreis

## Studienbegleitende Tätigkeiten

01/99-12/99 Wissenschaftlicher Hilfsarbeiter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

01/00-07/02 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Würzburg,.....

.....  
(Marco Stemmler)