

Methandiid-basierte Carbenkomplexe: Von ihrer Synthese und elektronischen Struktur zur Anwendung in Bindungsaktivierungsreaktionen und katalytischen Umsetzungen



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

vorgelegt von

Julia Weismann
(geb. Becker)

aus Trier

Würzburg 2015

**Methandiid-basierte Carbenkomplexe:
Von ihrer Synthese und elektronischen
Struktur zur Anwendung in
Bindungsaktivierungsreaktionen und
katalytischen Umsetzungen**

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

vorgelegt von

Julia Weismann
(geb. Becker)

aus Trier

Würzburg 2015

Eingereicht am: 09.09.2015
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg.

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Dr. Viktoria Däschlein-Gessner
2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Dr. Viktoria Däschlein-Gessner
2. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
3. Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Seibel

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 30.10.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für meine Familie

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2012 bis August 2015 unter Anleitung von Dr. Viktoria Däschlein-Gessner am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt. Einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden wissenschaftlichen Fachjournalen publiziert:

- 1) J. Becker, V. H. Gessner*
On the Structure and Ambiphilic Character of a Sulfonyl Substituted α -Chloro Lithium Base
Dalton Trans. **2014**, 43, 4320-4325.
- 2) J. Becker, V. H. Gessner*
Synthesis and Electronic Structure of Carbene Complexes Based on a Sulfonyl-Substituted Dilithio Methandiide
Organometallics, **2014**, 33, 1310-1317.
- 3) J. Becker, T. Modl, V. H. Gessner*
A Methandiide as Non-Innocent Ligand in Carbene Complexes: From the Electronic Structure to Cooperative Catalysis
Chem. Eur. J. **2014**, 20, 11295-11299.
- 4) S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner*
Dehydrocoupling of Phosphines Mediated by Lithium Chloride Carbenoids
J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 15517-15520.
- 5) V. H. Gessner*, J. Becker, K.-S. Feichtner
Carbene Complexes Based on Dilithium Methandiides
Eur. J. Inorg. Chem. **2015**, 1841-1859.
- 6) J. Weismann, V. H. Gessner*
Selective [2+2] Cycloaddition Reactions of Isocyanates and Thioisocyanates across the M=C Bond in a Ruthenium Carbene Complex
Eur. J. Inorg. Chem. **2015**, DOI: 10.1002/ejic.201500719.
- 7) J. Weismann, V. H. Gessner*
Catalytic Transfer Hydrogenation with a Methandiide Based Carbene Complex: An Experimental and Computational Study.
Chem. Eur. J. **2015**, *im Druck*.
- 8) J. Weismann, V. H. Gessner*
Si-H Activation by means of Metal Ligand Cooperation in a Methandiide Derived Carbene Complex
Chem. Commun. **2015**, *im Druck*.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Doktormutter Dr. Viktoria Däschlein-Gessner. Danke, dass Du mich in Deine Arbeitsgruppe aufgenommen hast und mir immer mit zahlreichen Ideen und Anregungen zur Seite gestanden hast. Bei dieser Gelegenheit möchte ich mich auch für die unzähligen, von Dir angefertigten theoretischen Rechnungen bedanken, die meine Ergebnisse abgerundet haben. Vielen Dank auch für die Einführung in die Kristallographie und die Hilfe bei auftauchenden Problemen diesbezüglich. Außerdem möchte ich mich für die Teilnahmemöglichkeit an zahlreichen nationalen als auch internationalen Tagungen und für die schönen AK-Ausflüge bedanken.

Liebe Viktoria, vielen Dank für die vielen Möglichkeiten und Freiheiten sowie Unterstützung in den letzten drei Jahren.

Ein ganz großes Dankeschön gebührt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Gessners, ohne die das Gelingen der Doktorarbeit nur erschwert möglich gewesen wäre. Vielen Dank an alle für die gute Arbeitsatmosphäre! Vor allem möchte ich mich bei *Sebastian Molitor* für das freundschaftliche Verhältnis, die gute Zusammenarbeit, Hilfestellungen und Plaudereien zwischendurch bedanken. Deine detaillierten Ausführungen über jegliche Eisdielen werde ich sicherlich nie vergessen. Vielen Dank an *Kai-Stephan Feichtner* und *Thorsten Scherpf* für die gute Zusammenarbeit im Labor. *Regina Wirth* gebührt ebenfalls ein großer Dank für so einige lustige Momente. Ebenfalls möchte ich mich bei den ehemaligen Mitarbeitern *Claudia Kupper* und *Jan Hertrampf* für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Meinen Bachelorstudenten *Felix Lindl* und *Tanja Modl* danke ich herzlich für die gute, fleißige und produktive Mitarbeit in unserem Labor!

Ein weiteres Dankeschön gebührt Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Erstellung des Zweitgutachtens sowie dem gesamten AK Braunschweig für die Mitnutzung von Chemikalien, Lösemitteln und Geräten.

Ein herzliches Dankeschön geht außerdem an alle aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter des *AK Müller-Buschbaum* für die (musikalische) Unterhaltung im Glovebox-Raum.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Damen der Elementaranalyse, *Sabine Timmroth* und *Liselotte Michels*, für deren unermüdlichen Messeinsatz bedanken. Ein großer Dank geht außerdem an die Mitarbeiter der NMR-Abteilung, *Marie-Luise Schäfer* und *Dr. Rüdiger Bertermann*, für unzählige Routine- und so einige Spezialmessungen.

Vielen Dank an unseren X-Ray-Guru *Dr. Krzysztof Radacki* für die Hilfe bei kristallographischen Problemen und das unerschöpfliche Raumschrauben an den Diffraktometern.

Auch den technischen Abteilungen (*Alfred Schertzer*, *Berthold Fertig*, *Wolfgang Obert*, *Alois Ruf*, *Manfred Reinhardt*) und dem Sekretariat (*Birgit Vogel-Zepke*, *Sabine Timmroth*) gebührt ein herzliches Dankeschön.

Ich danke meinen Eltern und meiner großen Familie vielmals für die Unterstützung und die stets willkommene Ablenkung in den letzten Jahren.

Meinem Fels in der Brandung, *Daniel Weismann*, danke ich von Herzen für den Rückhalt während der Promotion, für die aufmunternden Worte sowie für die Unterstützung in allen Lebenslagen. Schön, dass es Dich gibt!

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	- 1 -
1.1	ENTWICKLUNG DER METHANDIID-CHEMIE	- 1 -
1.2	DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUREN VON METHANDIIDEN.....	- 4 -
1.3	METHANDIID-E SCHWERER ALKALIMETALLE UND ERDALKALIMETALLE.....	- 8 -
1.4	METHANDIID-E ALS LIGANDEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN.....	- 10 -
1.5	REAKTIVITÄT METHANDIID-BASIERTER CARBENKOMPLEXE	- 15 -
2	AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	- 20 -
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	- 22 -
3.1	DARSTELLUNG DES SULFONYL-STABILISIERTEN METHANDIID-S 20-Li₂	- 22 -
3.2	REAKTIVITÄT DES METHANDIID-S GEGENÜBER ÜBERGANGSMETALLHALOGENIDEN	- 24 -
3.2.1	DARSTELLUNG DES ZIRKONOCENKOMPLEXES 50	- 24 -
3.2.2	SYNTHESE EINES METHANDIID-BASIERTEN PALLADIUMKOMPLEXES	- 28 -
3.2.3	UMSETZUNG DES METHANDIID-S MIT [(PPh ₃) ₃ RuCl ₂]	- 29 -
3.2.4	UMSETZUNG DES METHANDIID-S MIT [(<i>p</i> -Cymol)RuCl ₂] ₂	- 34 -
3.2.5	EIN METHANDIID-BASIERTER IRIDIUM-CARBENKOMPLEX.....	- 39 -
3.3	BINDUNGSAKTIVIERUNG VON POLAREN E-H-BINDUNGEN MIT DEN CARBENKOMPLEXEN 53 UND 55	- 42 -
3.3.1	AKTIVIERUNG VON O-H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 42 -
3.3.2	AKTIVIERUNG VON N-H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 47 -
3.3.3	AKTIVIERUNG VON O-H- UND N-H-BINDUNGEN MIT CARBENKOMPLEX 55	- 53 -
3.3.4	AKTIVIERUNG VON P-H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 57 -
3.3.5	AKTIVIERUNG VON P-H-BINDUNGEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX 55	- 61 -
3.3.6	AKTIVIERUNG VON Si-H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 65 -
3.3.7	AKTIVIERUNG VON Si-H-BINDUNGEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX 55	- 71 -
3.3.8	AKTIVIERUNG VON B-H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 78 -
3.4	AKTIVIERUNG VON DIWASSERSTOFF UND DEHYDRIERUNGSREAKTIONEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 84 -
3.5	AKTIVIERUNG VON DIWASSERSTOFF UND DEHYDRIERUNGSREAKTIONEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX 55	- 101 -
3.6	CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53 MIT ISOCYANATEN UND THIOISOCYANATEN	- 105 -
3.7	DARSTELLUNG EINES BEI RAUMTEMPERATUR-STABILEN, SULFONYL-STABILISIERTEN Li/Cl-CARBENOID-S.....	- 110 -
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	- 125 -
4	SUMMARY.....	- 138 -

INHALTSVERZEICHNIS

5	EXPERIMENTELLER TEIL.....	- 150 -
5.1	ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN UND ANALYTISCHE METHODEN.....	- 150 -
5.2	SYNTHESEVORSCHRIFTEN	- 152 -
5.2.1	SYNTHESE DES METHANDIIDS 20-Li₂	- 152 -
5.2.2	SYNTHESE VON PYRIDYLTHIONYL(DIPHENYLTHIOPHOSPHORYL)METHAN.....	- 153 -
5.2.3	SYNTHESE VON PYRIDYLSULFONYL(DIPHENYLPHOSPHORYL)METHAN	- 153 -
5.2.4	SYNTHESE VON PYRIDYLSULFONYL(DIPHENYLTHIOPHOSPHORYL)METHAN (48).....	- 154 -
5.2.5	SYNTHESEVERSUCH VON 48-Li₂	- 154 -
5.2.6	SYNTHESE VON 49	- 155 -
5.2.6	SYNTHESEVERSUCH VON 49-Li₂	- 156 -
5.2.7	SYNTHESE DES ZIRKONOCENKOMPLEXES 50	- 156 -
5.2.8	REAKTIVITÄTSSTUDIEN ZU ZIRKONOCENKOMPLEX 50	- 157 -
5.2.9	SYNTHESE DES PALLADIUM-CARBENKOMPLEXES 51	- 157 -
5.2.10	SYNTHESE DES CYCLOMETALLIERTEN RUTHENIUMKOMPLEXES 52	- 158 -
5.2.11	SYNTHESE DES RUTHENIUM-CARBENKOMPLEXES 53	- 159 -
5.2.12	SYNTHESE VON KOMPLEX 54	- 160 -
5.2.13	DEPROTONIERUNG VON 54	- 161 -
5.2.14	SYNTHESE DES IRIDIUM-CARBENKOMPLEXES 55	- 161 -
5.2.15	O–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 162 -
5.2.16	SYNTHESE VON 57 AUSGEHEND VON PHENOLATOKOMPLEX 56a	- 166 -
5.2.17	N–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 167 -
5.2.18	N–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX 55	- 174 -
5.2.19	P–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT 53	- 176 -
5.2.20	P–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT 55	- 179 -
5.2.21	Si–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53	- 181 -
5.2.22	Si–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX 55	- 187 -
5.2.23	B–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT 53	- 189 -
5.2.24	SYNTHESE DES HYDRIDOKOMPLEXES 77	- 191 -
5.2.25	KATALYSEEXPERIMENTE	- 192 -
5.2.26	SYNTHESE DES CYCLOMETALLIERTEN RUTHENIUMKOMPLEXES 78	- 196 -
5.2.27	SYNTHESEVERSUCH DES IRIDIUM-HYDRIDOKOMPLEXES 79	- 197 -
5.2.28	SYNTHESE DES CYCLOMETALLIERTEN IRIDIUMKOMPLEXES 72	- 198 -
5.2.29	DEUTERIERUNGSEXPERIMENT	- 198 -
5.2.30	CYCLOADDITIONSREAKTIONEN.....	- 199 -
5.2.31	SYNTHESE VON DIPHENYLTHIOPHOSPHORYL(PHENYLSULFONYL)METHYLCHLORID 82	- 204 -

INHALTSVERZEICHNIS

5.2.32	SYNTHESE DES Li/Cl-CARBENOIDS 83	- 205 -
5.2.33	ABFANGREAKTIONEN VON 83	- 206 -
5.2.34	SYNTHESE DES PALLADIUM-CARBENKOMPLEXES 51a	- 207 -
5.2.35	SYNTHESE DES PALLADIUMKOMPLEXES 85	- 208 -
5.2.36	UMSETZUNG VON 83 MIT 2,2'-Dipyridyldisulfid	- 209 -
5.2.36	UMSETZUNG VON 83 MIT 4,4'-Dipyridyldisulfid	- 210 -
5.2.37	DEHYDROKUPPLUNGEN VON PHOSPHANEN MIT 83	- 210 -
6	LITERATURVERZEICHNIS	- 212 -
7	ANHANG	- 219 -

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström	<i>i</i>	iso
Ad	Adamantyl	IGLO	individual gauge for localized orbitals
ADF	Amsterdam Density Functional	J	Joule
AIM	Atoms in Molecules	K	Kelvin
Äq	Äquivalent	k	Kilo
Ar	Arylest	Kat.	Katalysator
ber.	berechnet	KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
BIPM	Bis(iminophosphoryl)methan	L	Ligand
br	breit	LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazan
bspw.	beispielsweise	LiOMe	Lithiummethanolat
BTPM	Bis(thiophosphoryl)methan	LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
Bu	Butyl	<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
bzw.	beziehungsweise	Me	Methyl
COD	Cyclooctadien	Mes	1,3,5-Trimethylbenzol
Cp	Cyclopentadienyl	min	Minute
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	MHz	Megahertz
Cy	Cyclohexyl	(HR)MS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
Cym	Cymol = 4-Isopropyltoluol	NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazan
δ	chemische Verschiebung	NaOMe	Natriummethanolat
Δ	Delta, Differenz	NBO	Natural Bond Orbital
d	Dublett	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
dd	Dublett von Dublett	<i>o</i>	ortho
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>p</i>	para
DPPM	Bis(diphenylphosphino)methan	PCM	polarized continuum model
ECP	effective core potential	Ph	Phenyl
Et	Ethyl	pm	picometer
exp	experimentell	ppm	parts per million
FWHM	Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)	Py	Pyridyl
g	Gramm	QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
°	Grad	quant.	quantitativ
gef.	Gefunden	R	beliebiger Rest
ggf.	gegebenenfalls	RT	Raumtemperatur
GTO	Gauß-type orbital	STO	Slater-type orbital
h	Stunde	t	Triplett
Hal	Halogen	<i>tert</i>	tertiär
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence	THF	Tetrahydrofuran
HOMO	Highest occupied molecular orbital	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
Hz	Hertz		

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

TZ2P	Triple-zeta doubly polarized Basissatz	VT-NMR	Variable temperature NMR
TMS	Trimethylsilyl	WBI	Wiberg Bindungsindex
Tol	<i>p</i> -Tolyl (4-Methylphenyl)	z.B.	zum Beispiel
VE	Valenzelektronen	z.T.	zum Teil
vgl.	vergleiche	ZORA	Zero-order regular approximation

1 EINLEITUNG

1.1 ENTWICKLUNG DER METHANDIID-CHEMIE

Methandiide bzw. geminale Dianionen sind eine Unterklasse der Kohlenstoffbasen und zeichnen sich durch ein zweifach metalliertes Kohlenstoffatom aus. Zu dieser Stoffklasse gehört eine Vielzahl an Verbindungen mit unterschiedlichen Hauptgruppenelementen und –metallen sowie Übergangsmetallen.^[1] Der Übersichtlichkeit wegen wird im Folgenden allerdings nur auf die Chemie der Alkali- und Erdalkalimetall-Methandiide eingegangen.

Aufgrund der formalen Lokalisierung von zwei negativen Ladungen an nur einem Kohlenstoffatom repräsentieren Methandiide, vergleichbar mit anderen Kohlenstoffbasen wie Grignard-Reagenzien oder Organolithium-Verbindungen, eine gegenüber Feuchtigkeit empfindliche und äußerst reaktive Verbindungsklasse, deren Handhabung lange Zeit stark eingeschränkt blieb. Erste Versuche bezüglich der Synthese des Methandiids Dilithiummethan wurden bereits 1953 von *West* durchgeführt. Hierbei konnte durch eine Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan jedoch lediglich angenommen werden, dass es sich bei der synthetisierten Verbindung um Dilithiummethan handelt, denn eine Isolierung der hochreaktiven, zweifach metallierten Verbindung konnte nicht realisiert werden.^[2] So beschäftigte sich *Ziegler* darauf folgend mit der Darstellung von Dilithiummethan, wobei ihm im Zuge seiner Untersuchungen 1955 die Synthese und Isolierung der zweifach lithiierten Spezies durch thermische Zersetzung von Methyllithium gelang. Hierbei wurde der Zugang zu Dilithiummethan unter Freisetzung von Methan im Grammaßstab ermöglicht.^[3] Aufgrund der hohen Reaktivität und Unlöslichkeit der dilithiierten Verbindungen befassten sich darauf folgende Forschungsbemühungen zunächst überwiegend mit theoretischen Untersuchungen der Verbindungsklasse. Dennoch blieb das Interesse an der Isolierung und der präparativen Handhabung solcher hochreaktiven Verbindungen erhalten. Darauf basierend entwickelte sich in den letzten Jahrzehnten ein reges Forschungsinteresse, das sich der Stabilisierung der zweifach negativen Ladung am Kohlenstoffatom widmete.

Durch Einführung von Substituenten zur Stabilisierung der zweifach negativen Ladung am α -Kohlenstoffatom gelang Ende der 80er Jahre in der Arbeitsgruppe um *Gais* die Synthese von isolierbaren Methandiiden unter nasschemischen Bedingungen.^[4] Als geeignete Substituenten wurden hierbei Sulfonyl-Gruppen eingeführt, deren stabilisierende Eigenschaften die Isolierung und Handhabung ermöglichten. Im Zuge dieser Arbeiten konnten *Gais* und Mitarbeiter 1988 zum ersten Mal die Molekülstruktur eines geminalen

Dianions, jene von **1-Li₂** (Abb. 1.1.1.), im Festkörper aufklären.^[5] In der Folgezeit konnten weitere Vertreter durch *Müller* und *Linti* vorgestellt werden, wobei die Isolierung der Dianionen, wie z.B. **2-/3-Li₂** und **4-Li₂**, häufig aus Reaktionsgemischen bzw. unter ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen wie der Anwesenheit von Feuchtigkeit erfolgte.^[6] Zudem verhinderten häufig Tautomerisierungen und Ummetallierungen selektive Umsetzungen.

Ein weitaus selektiverer Zugang konnte 1999 in den Gruppen um *Cavell* und *Stephan* durch Einführung des Bis(iminophosphoryl)-stabilisierten Systems geschaffen werden.^[7] Dabei führte die zweifache Deprotonierung der C-H-aziden Vorstufe unter milden Bedingungen selektiv zum Methandiid **BIPM^{SiMe₃} (5-Li₂)**, welches in guten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Die stabilisierenden Effekte der Phosponium-Substituenten in α -Position konnten hierbei überwiegend auf elektrostatische Effekte und negative Hyperkonjugation zurückgeführt werden. Bis heute konnten zahlreiche Vertreter des BIPM-Systems mit unterschiedlichen Substitutionsmustern am Stickstoffatom synthetisiert werden.^[8] Ihre außerordentlich hohe Stabilität und ihr leichter synthetischer Zugang ermöglichten schließlich Anwendungen, die über einfache Abfangreaktionen hinaus gingen, und bereiteten somit einen Weg für den Einsatz in der Komplexchemie.

Den Arbeiten von *Cavell* und *Stephan* schlossen sich jene von *Le Floch* und *Mézailles* an, die 2006 das Bis(thiophosphoryl)-substituierte System (**BTPM**) einführten.^[9a] In Analogie zu dem BTPM-System konnte bis heute eine Vielzahl an Bis(phosponium)-stabilisierten Derivaten etabliert werden.^[9] Dabei beruht die Stabilisierung auf demselben Prinzip wie bei dem Bis(iminophosphoryl)-substituierten System. Insgesamt blieb die Chemie stabilisierter geminaler Dianionen jedoch lange Zeit auf die BIPM- bzw. BTPM-Systeme beschränkt. Um den Einfluss der α -Substituenten auf die Stabilität der Methandiide tiefgründiger zu untersuchen, konnte in der Arbeitsgruppe um *Gessner* 2012 das unsymmetrisch substituierte, Sulfonyl-stabilisierte Methandiid **20-Li₂** dargestellt werden.^[10] Aufgrund seiner Stabilität im Festkörper sowie in Lösung konnte **20-Li₂** in einer Ausbeute von 73% isoliert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Ebenfalls konnte dessen Molekülstruktur im Festkörper aufgeklärt werden (siehe unten).

EINLEITUNG

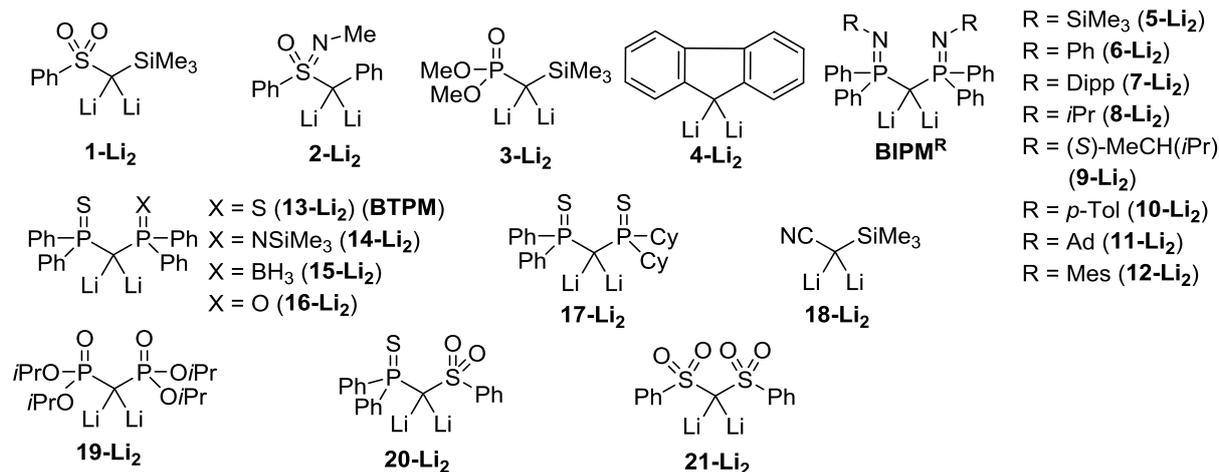
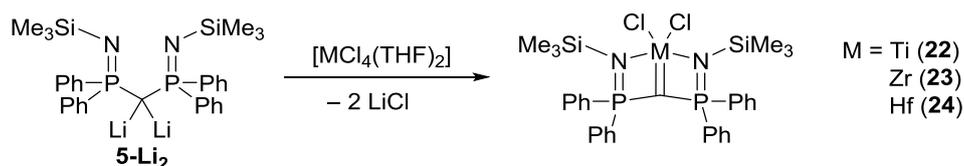


Abb. 1.1.1. Literaturbekannte Beispiele für isolierte Methandiide.^[4-11]

Die Aufklärung der Molekülstrukturen der Methandiide und die Kenntnis der exakten Zusammensetzung der z.T. komplexen Aggregate bildete die Grundlage für stöchiometrische Umsetzungen und somit für selektivere Produktbildungen. Die bis heute bedeutendste Anwendung von Methandiiden konnten *Cavell* et al. kurz nach Veröffentlichung des Dianions **5-Li₂** in ihren bahnbrechenden Arbeiten 1999 vorstellen. Durch Umsetzung des Methandiids mit Gruppe-IV-Halogeniden gelang ihnen so durch eine einfache Salzmetathesereaktion ein eleganter Zugang zu Carbenkomplexen (Schema 1.1.1.).^[12]



Schema 1.1.1. Darstellung von Übergangsmetall-Carbenkomplexen basierend auf Methandiid **5-Li₂**.

Darauf aufbauend wurden die stabilisierten Methandiide mit einer Vielzahl an Übergangsmetallhalogeniden umgesetzt und damit deren Forschungsgebiet und das ihrer Carbenkomplexe immer weiter ausgebaut. So konnten in der Zwischenzeit zahlreiche Komplexe sowohl mit frühen als auch späten Übergangsmetallen,^[12,13] aber auch mit Lanthanoiden und Actinoiden dargestellt werden.^[14] Aufgrund der Einfachheit der Synthesemethode und der besonderen Bindungseigenschaften der Methandiid-Liganden konnten so zahlreiche Rekorde hinsichtlich Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen aufgestellt werden.

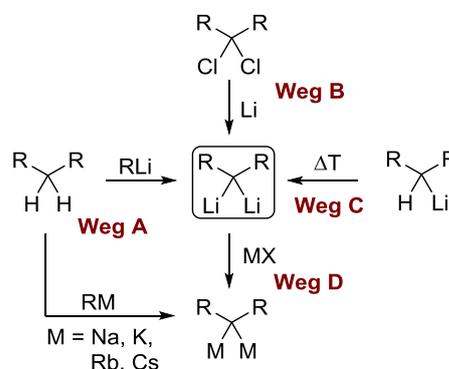
1.2 DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUREN VON METHANDIIDEN

In Analogie zur Chemie von Organolithium- und Grignard-Verbindungen bedarf die Synthese von Methandiiden bestimmter präparativer Bedingungen. So muss insbesondere aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit und Reaktivität der dianionischen Systeme eine Handhabung unter Schutzgas und mit wasserfreien Lösemitteln gewährleistet sein, um eine zweifache Deprotonierung zu ermöglichen. Dabei verläuft der erste Deprotonierungsschritt bei Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten am α -Kohlenstoffatom aufgrund der ausgeprägten CH-Azidität für gewöhnlich unproblematisch, sodass der Einsatz von schwachen Basen wie Amiden oder Hydriden prinzipiell ausreicht. Die zweite Deprotonierung hingegen zeigt sich für gewöhnlich weniger bereitwillig und fordert den Einsatz einer starken Base. Hierbei werden in der Regel Organolithium-Basen wie bspw. Methyllithium oder *n*-Butyllithium eingesetzt, um eine doppelte Wasserstoff-Abstraktion zu ermöglichen. Gemäß diesem Prinzip wird die direkte Deprotonierung in der Laborpraxis angewandt (Schema 1.2.1., Weg A) und stellt insgesamt die bis heute

gängigste Methode zur Darstellung von Dilithium-Methandiiden dar. Dies gilt ebenfalls für die Synthese von schweren Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Methandiiden. Aufgrund der zunehmenden Labilität der Metallalkyle der schwereren Alkalimetalle haben sich hierbei stabilere Benzyl-Verbindungen als geeignete Basen etabliert.^[15] Einen weiteren Zugang zu geminal dilithiierten Spezies bietet die doppelte Reduktion einer Dihalogen-

Verbindung (Weg B). Diese Methode konnte sich allerdings nicht durchsetzen und dient eher der *in situ*-Generierung von Polylithiumverbindungen und deren massenspektrometrischem Nachweis in der Gasphase.^[16] Ebenso konnte sich die von *Ziegler* entwickelte Pyrolyse von Alkylolithium-Verbindungen wie bspw. Methyllithium (Weg C) nicht etablieren.^[2]

Eine weitere Methode zur Synthese der schweren Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Verbindungen stellt neben der direkten Deprotonierung (Weg A) die sogenannte „Superbasen-Methode“ (Weg D) dar. Dabei können die Lithiumatome durch Zugabe eines entsprechenden Metallsalzes ausgetauscht werden. Jedoch wurden bei dieser Route meist unvollständige Metall-Austauschreaktionen beobachtet.^[17]



Schema 1.2.1. Darstellungsmethoden von Methandiiden.

Die Gewährleistung einer erfolgreichen Synthese und Isolierung von Methandiiden hängt allerdings nicht nur von den Reaktionsbedingungen (striktter Feuchtigkeitsausschluss und Inertgasbedingungen) ab. Einen entscheidenden Einfluss übt außerdem die chemische Natur der Verbindungen aus. Dabei spielt zum einen die Stabilisierung der negativen Ladung durch geeignete α -Substituenten eine wichtige Rolle, wie bereits durch z.B. *Cavell*, *Liddle*, *Le Floch* und *Mézailles* sowie *Gessner* gezeigt werden konnte (siehe oben).^[5-11] Zum anderen hängt die Stabilität der hochreaktiven Verbindungen, in Analogie zu anderen Kohlenstoffbasen, signifikant von a) der Art der Metall-Kohlenstoffbindung (kovalent vs. ionisch) und b) der Komplexierung des Metall-Fragmentes ab.^[18] Bezüglich der Lithium-Kohlenstoffbindung konnte mittels experimenteller Elektronendichteuntersuchungen^[19] und quantenchemischer Studien^[20] ein überwiegend ionischer Charakter (80%) belegt werden. Insgesamt reicht der geringe kovalente Bindungsanteil allerdings für eine Stabilisierung der Lithiumorganyle aus, während Metallorganyle der höheren Homologe keine derartige Stabilisierung erfahren und dementsprechend eine schlechtere Handhabung aufweisen.

Die Komplexierung der Lithiumatome erfolgt meist durch Lewis-Basen und führt zur Absättigung ihrer Koordinationssphäre. Dabei reichen in der Regel Lösemittel wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF) oder chelatisierende Stickstoffbasen wie TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) aus, um eine Stabilisierung zu gewährleisten. Zudem können die Additive, je nach Art des Methandiids, einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur haben. So beobachteten *Linti* und Mitarbeiter im dilithiierten System **4-Li₂** eine polymere Zusammensetzung des Typs $[\mathbf{4} \cdot (\text{THF})]_n$, in der ein charakteristischer Li-C-Li-C-Vierring als signifikantes Strukturmotiv bestimmt werden konnte.^[6b] Die koordinative Absättigung der Lithiumionen erfolgte hierbei durch Komplexierung von THF-Solvenz-molekülen und durch Wechselwirkung mit dem aromatischen System der Fluorenyl-Gruppe (Abb. 1.2.1., links). Bei Methandiiden mit Donoratomen hingegen besitzen die Additive in der Regel nur eine nebensächliche Funktion im Hinblick auf die strukturelle Zusammensetzung des Dianions. Hierbei spielen Donorfunktionen im Ligandensystem eine dominierende Rolle und beeinflussen die Struktur maßgeblich, wie am Beispiel der BIPM-Systeme zu erkennen ist (Abb. 1.2.1.). Bedingt durch das Heteroatom-funktionalisierte Ligand-Rückgrat weisen die BIPM^R-basierten Systeme (R = Ad, Tol, Ph, SiMe₃) meist dimere Strukturen mit einem planaren Li₄-Vierring und einer senkrecht dazu stehenden planaren (CLi)₂-Einheit als charakteristische Struktur-motive auf.^[7,8] Exemplarisch ist in Abbildung 1.2.1. die Struktur des Adamantyl-substituierten Derivates $[(\text{Li}_2 \cdot \text{BIPM}^{\text{Ad}})_2]$ aufgeführt. Eine analoge dimere Struktur wurde für das Bis(thiophosphoryl)-substituierte System BTPM gefunden.^[9]

Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten an den Stickstoffatomen des BIPM-Systems gelang *Liddle* und Mitarbeitern 2010 zum ersten Mal die Darstellung des monomeren Dianions $[\text{Li}_2\cdot\text{BIPM}^{\text{Dipp}}\cdot\text{TMEDA}]$ (Abb. 1.2.1.) mit einem planar koordinierten Kohlenstoffatom.^[21] Eine derartige Geometrie, die von der von *van't Hoff* deklarierten tetraedrischen Umgebung eines vierfach-koordinierten Kohlenstoffatoms abweicht,^[22] wurde schon 1976 von *Schleyer* und Mitarbeitern mittels quantenchemischer Rechnungen vorhergesagt.^[23] Diese zeigten, dass durch Einführung elektropositiver Substituenten der energetische Unterschied zwischen tetraedrischer und planarer Anordnung abnimmt. Allerdings bezogen sich die Rechnungen auf die Bevorzugung des *cis*-Isomers, während das von *Liddle* et al. publizierte Methandiid $[\text{Li}_2\cdot\text{BIPM}^{\text{Dipp}}\cdot\text{TMEDA}]$ eindeutig eine *trans*-Anordnung der Li–C–Li-Einheit aufweist.

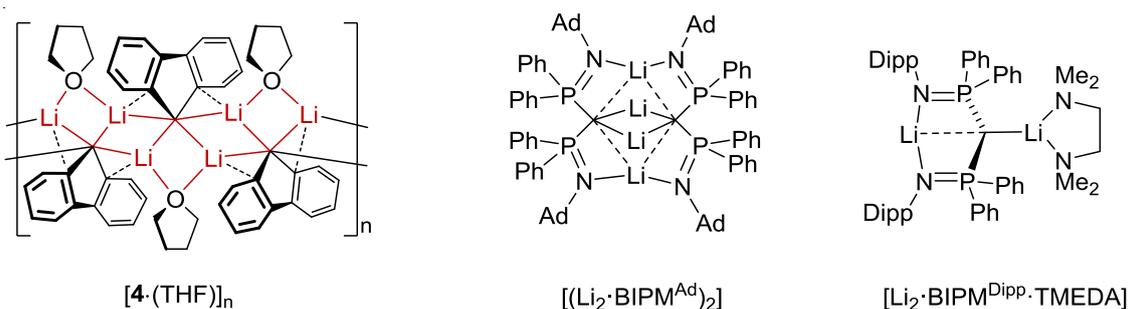


Abb. 1.2.1. Strukturen isolierter Methandiide.^[6b,8,21]

Ogleich im unsymmetrisch substituierten Methandiid **20-Li₂** relativ zum BTPM-System lediglich ein Thiophosphoryl-Substituent gegen eine Sulfonyl-Gruppe ausgetauscht wurde, unterscheidet sich die Molekülstruktur von **20-Li₂** signifikant von den symmetrischen Analoga. Das Dilithium-Methandiid **20-Li₂** liegt im Festkörper – vergleichbar mit den BIPM- bzw. BTPM-Systemen – ebenfalls als Dimer vor. Dieses wird insgesamt aus vier Methandiiden und sechs koordinierenden THF-Molekülen aufgebaut. Im Gegensatz zu den meisten Organolithiumverbindungen bzw. Dilithium-Methandiiden (siehe oben) weist die Struktur des Dianions jedoch keinen regelmäßigen Lithium-Polyeder auf. Stattdessen wurde die Ausbildung von Vier-, Sechs- und Achtringen beobachtet, die auf einer Koordination der Lithiumatome durch die Sulfonyl- und Thiophosphoryl-Einheiten beruht, wobei die gebildeten Ringe seitlich miteinander verknüpft sind. Neben dem direkten Kontakt der Lithiumatome zu den Donorfunktionen im Ligand-System konnten außerdem auch direkte Kohlenstoff-Lithium-Kontakte detektiert werden.^[10]

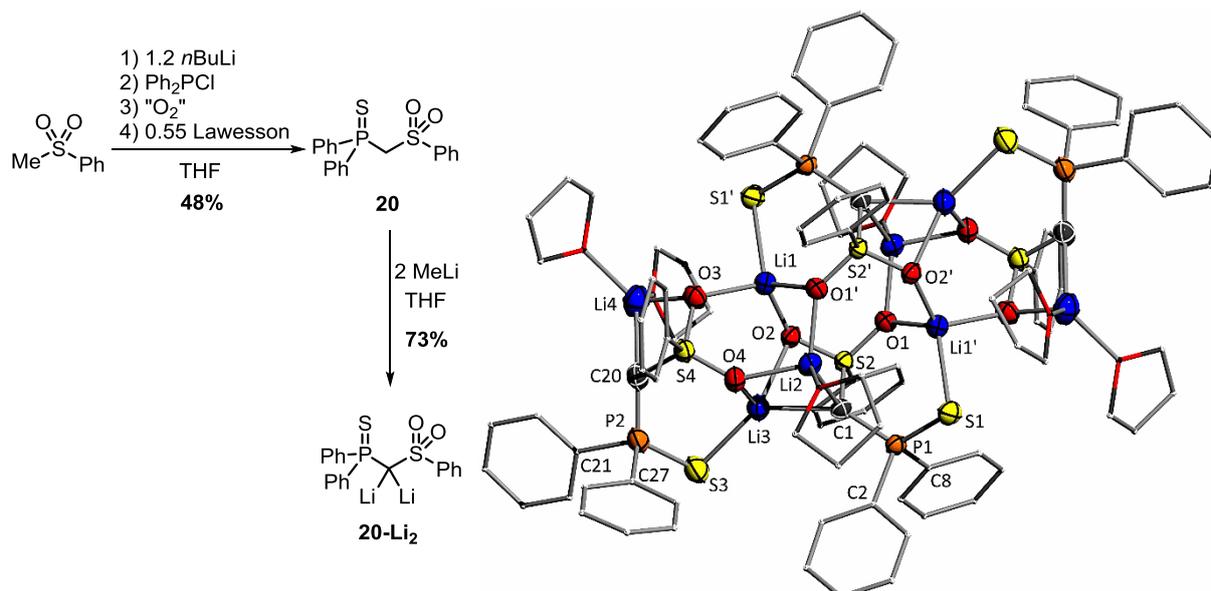


Abb. 1.2.2. Synthese und Molekülstruktur des Methandiids **20-Li₂** im Festkörper.^[10,24]

Bezüglich der Geometrie der lithiierten Kohlenstoffatome in **20-Li₂** wurde entgegen *der van't Hoff'schen* Regel eine deutliche Abweichung von einer idealen tetraedrischen Geometrie detektiert.^[22] Im Zuge der Strukturaufklärung wurden zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen beobachtet, in denen die Liganden nahezu planar um die Kohlenstoffatome angeordnet sind (Abb. 1.2.3.).

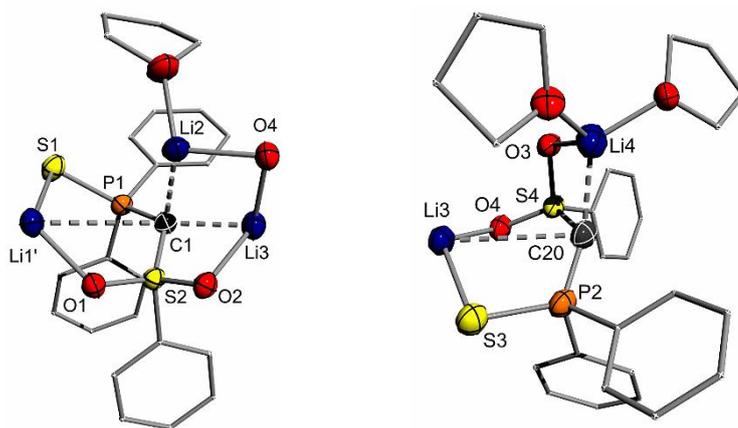
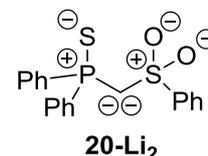


Abb. 1.2.3. Ausschnitte der Molekülstruktur von **20-Li₂** zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Kohlenstoffumgebungen.^[10]

Die Molekülstrukturen der Methandiide liefern darüber hinaus auch Einblicke in Stabilisierungseffekte der Substituenten. Die röntgenstrukturanalytischen Daten zeigten so drastische Veränderungen bezüglich der Bindungslängen im Ligand-Rückgrat. So führte bspw. die zweifache Deprotonierung von **20** zum Dianion **20-Li₂** zu einer deutlichen Verkürzung der Bindungen im PCS-Rückgrat und zu einer Verlängerung der S–O- und P–S-Abstände. Die Bindungsverkürzungen konnten dabei auf *elektrostatische Wechselwirkungen* in der PCS-

Einheit zurückgeführt werden, die auf der hohen Ladungskonzentration am Methandiid-Kohlenstoffatom basieren. Die Verlängerung der S–O- und P–S-Bindungen wurde mithilfe *negativer Hyperkonjugationseffekte* in die antibindenden $\sigma^*_{\text{P-S}}$ und $\sigma^*_{\text{S-O}}$ -Orbitale erklärt.^[10] Ähnliche Stabilisierungseffekte und Bindungslängenveränderungen wurden auch für die Bis(iminophosphoryl)- und Bis(thiophosphoryl)-substituierten Systeme berichtet.^[7-9] Dies bestätigt die essentielle Funktion der Anionen-stabilisierenden α -Substituenten hinsichtlich der Isolierung und Handhabung solcher hochreaktiven Verbindungen.

Quantenchemische Studien zeigten im Einklang mit den Molekülstrukturdaten, dass sich die elektronische Struktur und die Ladungsverteilung am besten mithilfe stark ionischer Lewis-Formeln beschreiben lassen, die hier exemplarisch für das Sulfonyl-stabilisierte



Methandiid **20-Li₂** gezeigt ist. Analoge Lewis-Formeln gelten ebenfalls für die BIPM- und BTPM-Systeme, obgleich sich diese Schreibweise in der Literatur nicht durchgesetzt und sich stattdessen die bisher verwendete IUPAC-Schreibweise mit P=X- und S=O-Doppelbindungen etabliert hat. Der Einheitlichkeit wegen wird im Folgenden auch weiterhin die IUPAC-Formulierung gewählt, auch wenn die Bindungssituationen dadurch nicht immer korrekt dargestellt werden.

1.3 METHANDIIDE SCHWERER ALKALIMETALLE UND ERDALKALIMETALLE

Wenngleich der Fokus bisher fast ausschließlich auf Dilithium-Methandiiden lag, sind in der Literatur ebenfalls Beispiele für Methandiide mit schweren Alkalimetallen (Na, K, Rb) und Erdalkalimetallen bekannt. Im Vergleich zu den Dilithium-Methandiiden weisen jene der höheren Homologe aufgrund ihres zunehmenden elektropositiven Charakters weitaus ionischere M–C-Bindungen (M = Na, K, Rb) auf. Daraus ergibt sich eine hohe Instabilität und Reaktivität dieser Verbindungen, die deren Isolierung erheblich erschwert und solche Spezies zu einer Rarität macht. Dennoch gelang *Harder* und *Henderson* die Synthese und Etablierung von Dinatrium-, Dikalium- und Dirubidium-Methandiiden basierend auf dem Bis(iminophosphoryl)-substituierten System sowie die Disulfonyl-stabilisierten Spezies **21-Na₂** und **21-K₂**.^[25,9c,11b]

Dabei zeigten sich die im Vergleich zu den dilithiierten Verbindungen höhere Reaktivität und die daraus resultierende Instabilität der höheren Homologen. Dies äußerte sich bereits im BIPM-basierten Dikalium-Derivat, welches sich in THF-Lösung bereits nach zwei Stunden zersetzte. Zudem konnte eine analoge Dicäsium-Spezies nicht isoliert werden. Stattdessen

EINLEITUNG

wurde hierbei ein Zersetzungsprodukt erhalten, dass durch *ortho*-Metallierung an einem Phenyl-Substituenten des BIPM-Ligandsystems entsteht.^[9c]

In Analogie zu den dilithiierten BIPM-Systemen weisen die Natrium-, Kalium-, und Rubidium-Analoga ähnliche Struktur motive auf. Jedoch führen die innerhalb der Alkalimetall-Gruppe zunehmenden Ionenradien zu einer Aufweitung der Struktur, insbesondere im Falle der Kalium- und Rubidium-Verbindungen. Daraus ergibt sich eine drastische Verlängerung der M–C-Bindung, weshalb der Zusammenhalt in den Kalium- und Rubidium-Methandiiden prinzipiell nur noch auf der M–N-Bindung beruht.^[14d]

Zusätzlich gelang *Henderson* et al. die Darstellung von heterometallischen Methandiiden basierend auf dem BIPM^{SiMe₃}-System.^[25] Im Zuge der Arbeiten konnten so z.B. Lithium-Kalium- und Natrium-Kalium-Methandiide isoliert werden, die sich hinsichtlich ihres Hauptstrukturmotivs kaum von den homometallischen Dianionen unterscheiden. Allerdings konnte beobachtet werden, dass die kleineren, härteren Metallionen dem HSAB-Konzept entsprechend bevorzugt an die harten Methandiid-Kohlenstoffatome koordinieren, während die weicheren, größeren Metallionen die Koordination an die Stickstoffatome bevorzugen.

Analog zu Alkalimetall-Methandiiden zeichnen sich die Erdalkalimetall-Analoga durch eine hohe Reaktivität und in der Regel durch eine geringe Löslichkeit aus. Hinsichtlich der Strukturchemie dieser Verbindungen konnten bisher zwei unterschiedliche Struktur motive, nämlich die dimere Struktur **A** und die Carben-artige Struktur **B**, beobachtet werden (Abb. 1.3.1.). In diesem Zusammenhang konnten *So* und Mitarbeiter bspw. dimere Magnesium-Methandiide, basierend auf dem BIPM^{SiMe₃}- und dem PN/PS-System **14**, darstellen.^[26] Die Synthese der analogen Calcium-Verbindung **25** (Abb. 1.3.1., links) gelang *Harder* und Mitarbeitern, wobei zusätzlich dessen Reaktivität gegenüber Heteroallenen untersucht wurde. Im Zuge der Reaktivitätsstudien konnte zudem beobachtet werden, dass die Verbindung in Lösung mit THF unter Aufhebung der dimeren Struktur zur Carben-Struktur **B** reagiert.^[27] Dabei handelte es sich allerdings zunächst nur um eine Vermutung, die anschließend durch den Austausch der Trimethylsilyl- gegen sterisch anspruchsvolle Diisopropyl-Substituenten am Stickstoffatom bestätigt werden konnte. Die Aufklärung der Molekülstruktur im Festkörper belegte das monomere Strukturmotiv **B** und somit die Isolierung eines ersten Erdalkalimetall-Carbenkomplexes (Abb. 1.3.1., rechts). Interessanterweise wies das Carben-Kohlenstoffatom keine planare Koordinationsumgebung, sondern eine Pyramidalisierung auf, was die verbleibende negative Ladung am Kohlenstoffatom und somit die ionische Natur der Verbindung wiedergibt.^[28] Vergleichbare Beobachtungen konnten für das Barium-Analogon zu **26** gemacht werden.^[29]

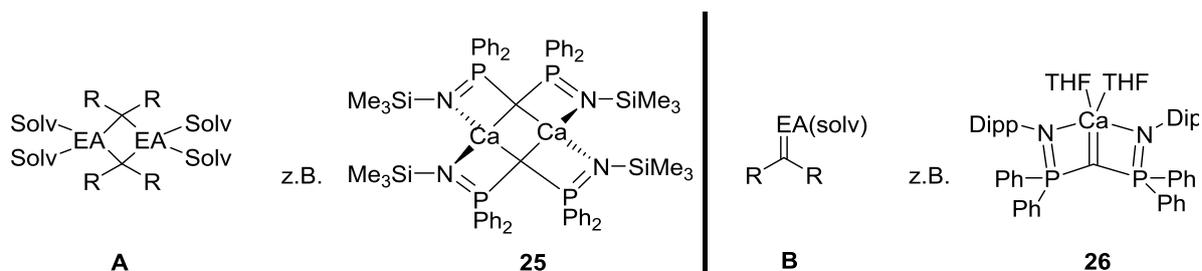


Abb. 1.3.1. Strukturmotive Erdalkalimetall-basierter Methandiide mit Beispielen.

Insgesamt stellt die Chemie der Methandiide ein vielfältiges Forschungsgebiet dar, das in den letzten Jahren reges Interesse auf sich gezogen hat. Dabei lag der Fokus zunächst insbesondere auf der systematischen Stabilisierung der zweifach negativen Ladung am Methandiid-Kohlenstoffatom, die durch Optimierung des Liganddesigns über Jahre hinweg in verschiedenen Arbeitsgruppen erreicht werden konnte. Dies ermöglichte die Isolierung der hochreaktiven Verbindungen, welche Einblicke in die vielseitigen und z.T. sehr komplexen Strukturen und Stabilisierungseffekte der dimetallierten Spezies erlaubten. Dieses Interesse wurde dadurch verstärkt, dass die Systeme Anwendung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen fanden und für den Aufbau von M–C-Bindungen eingesetzt werden konnten. In diesem Zusammenhang wurden insbesondere Reaktivitätsstudien der Dilithium-Methandiide gegenüber Übergangsmetallhalogeniden durchgeführt, auf die im Folgenden detailliert eingegangen wird.

1.4 METHANDIIDE ALS LIGANDEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

Mit der Einführung der BIPM^{SiMe₃}-stabilisierten Verbindung **5-Li₂** wurde bereits 1999 von *Cavell* und Mitarbeitern ein System geschaffen, das den Weg zu Methandiid-basierten Übergangsmetall-Carbenkomplexen ebnete.^[12] Im Zuge dieser Forschungsarbeiten konnte durch Umsetzung des Methandiids **5-Li₂** mit Gruppe-IV-Metallchloriden des Typs [MCl₄(THF)₂] (M = Ti, Zr, Hf) über einfache Salzmetathesereaktionen der Zugang zu neuartigen Carbenkomplexen geschaffen werden (siehe Schema 1.1.1.). Seither erfahren diese Systeme aufgrund ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften reges Forschungsinteresse. So unterscheiden sich die Methandiid-basierten Carbenkomplexe von den bereits bekannten Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen hinsichtlich der Natur der Metall-Kohlenstoffbindung sowie der elektronischen Struktur und stellen eine neue Verbindungsklasse dar.^[30] Dabei wird die Metall-Kohlenstoffwechselwirkung in Fischer-Carbenkomplexen durch eine σ -Hin- und π -Rückbindung zwischen einem Singulett-Carben und dem Metallfragment beschrieben (Dewar-Chatt-Duncanson-Modell),^[31,32] während jene in Schrock-Carbenkomplexen auf einer

kovalenten Bindung ausgehend von einem Triplett-Carben basiert.^[33] In Methandiid-basierten Carbenkomplexen hingegen stammen alle vier Elektronen, die zum Aufbau der M–C-Bindung benötigt werden, formell vom Methandiid-Kohlenstoffatom. Somit kann die Metall-Kohlenstoffwechselwirkung in solchen Carbenkomplexen als eine eher „einseitige“ dative Wechselwirkung beschrieben werden. Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse sind schematisch in Abbildung 1.4.1. dargestellt.^[14b]

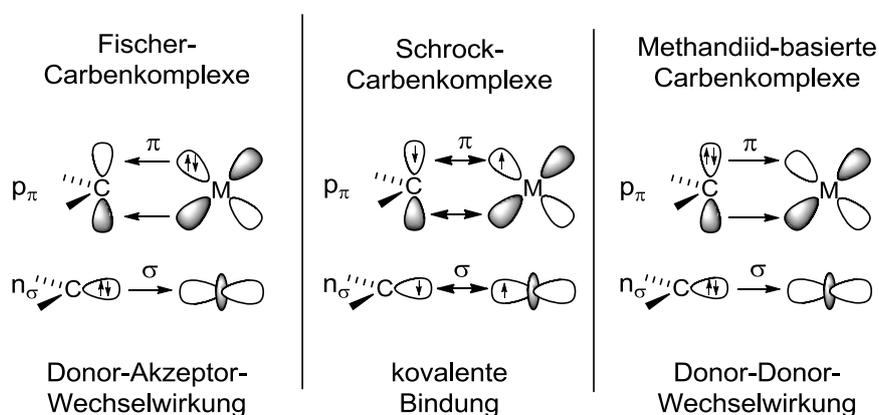
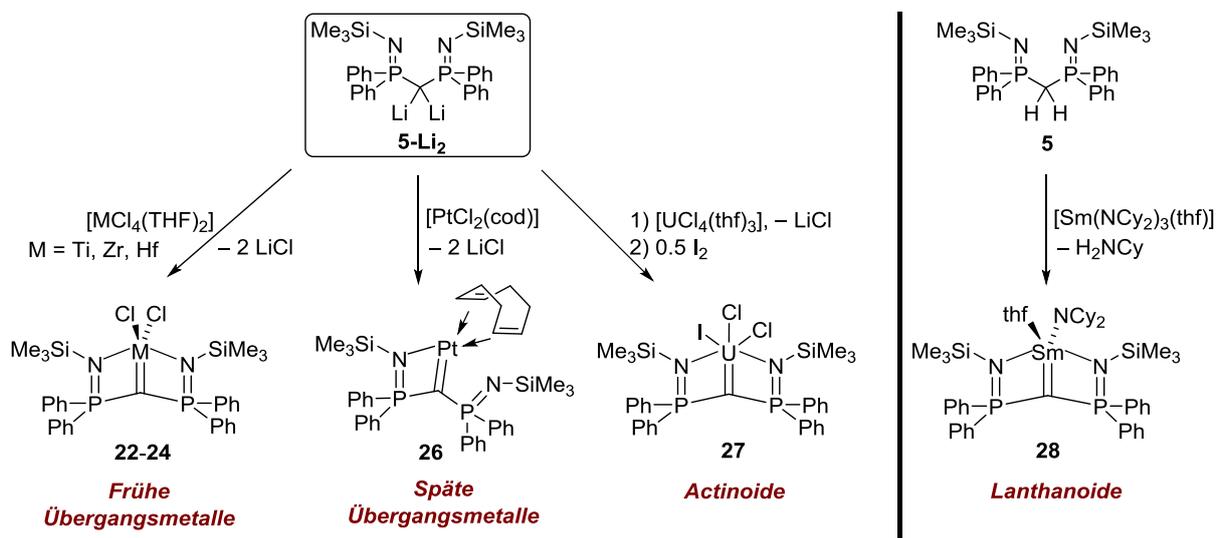


Abb. 1.4.1. Bindungssituationen in Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen sowie in Methandiid-basierten Carbenkomplexen.

Um ein tiefgreifendes Verständnis der Bindungssituation und der elektronischen Struktur Methandiid-basierter Carbenkomplexe zu erlangen, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Vertreter dieser Art synthetisiert. Dabei reicht die Bandbreite von frühen bis späten Übergangsmetallen^[12b,13,34] sowie Lanthanoiden und Actinoiden.^[35] Die meisten Vertreter wurden dabei mit dem BIPM-System (Schema 1.4.1.) sowie dem BTM-System bzw. dessen Derivaten realisiert (Abb. 1.4.2b).^[9e,36] In Schema 1.4.1. sind Beispiele für Carbenkomplexe basierend auf dem $\text{BIPM}^{\text{SiMe}_3}$ -System dargestellt, deren Synthesen auf einfachen Salzeliminierungsreaktionen beruhen (**22-24**, **27**, **28**) oder auf der Umsetzung des zweifach protonierten Liganden mit basischen Metall-Vorstufen wie im Falle des Samariumkomplexes **28**. Insgesamt weisen die Bis(iminophosphoryl)- und die Bis(thiophosphoryl)-Liganden bzw. das PS/PO-System ein Pincer-artiges Verhalten auf und führen damit zur Absättigung der Koordinationssphäre am Metall, was die Stabilität der Komplexe gewährleistet und somit die Isolierung ungewöhnlicher Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme erlaubte. Diese konnten z.T. sowohl mittels NMR-Spektroskopie als auch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden, was Aufschluss über die elektronische Struktur der Verbindungen gab. Carbenkomplexe basierend auf dem Sulfonyl-stabilisierten System **20-Li₂** waren zu Beginn der vorliegenden Arbeit noch nicht bekannt.

EINLEITUNG



Schema 1.4.1. Synthese von Carbenkomplexen basierend auf dem BIPM^{SiMe₃}-System.

Basierend auf röntgenstrukturanalytischen Daten konnten *Cavell* und Mitarbeiter die Bindungssituationen der Komplexe **22-24** beschreiben. Diese Beschreibung ist in Abbildung 1.4.2.a für den Zirkoniumkomplex **22** aufgeführt.^[12a] Dabei konnten verschiedene Resonanzstrukturen formuliert werden, die eine Delokalisierung der π -Elektronendichte im C-P-N-M-Fragment wiedergeben. Daraus ergibt sich ein Ylen/Ylid-artiger Charakter für die M-C-, P-N- und P-C-Bindungen. Da die Formulierung von P=N- und P=C-Doppelbindungen aufgrund der erforderlichen Beteiligung von d-Orbitalen heute als nicht korrekt gilt, ist die gewählte Beschreibung der elektronischen Struktur in **22** ebenfalls überholt. Jedoch geben die Resonanzstrukturen die Flexibilität der M-C-Wechselwirkung in Methandiid-basierten Systemen wieder. Die Formulierung einer M=C-Doppelbindung entspricht allerdings nicht immer exakt der Realität. Der Übersichtlichkeit wegen wird die Schreibweise im gesamten Manuskript beibehalten und die jeweilige M-C-Bindungssituation im Kontext detailliert beschrieben.

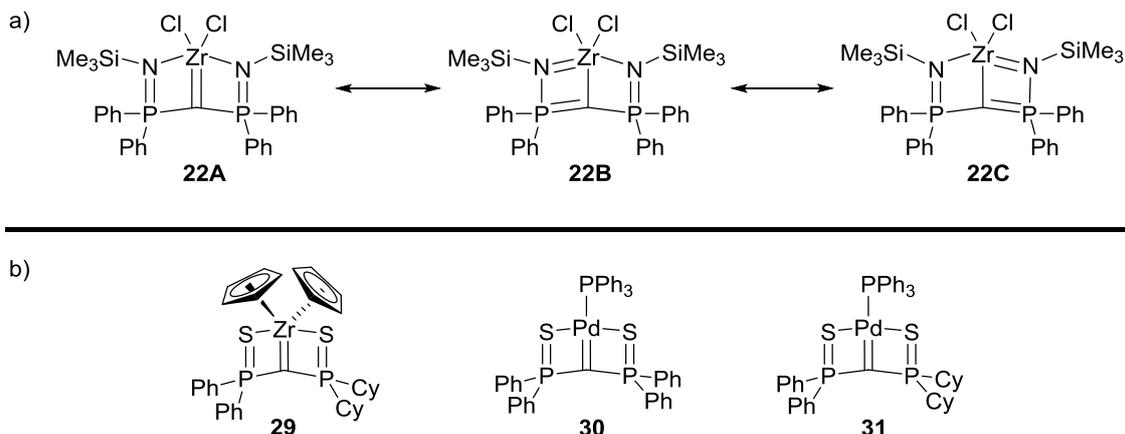


Abb. 1.4.2. (a) Resonanzstrukturen des Zirkonium-Carbenkomplexes **22**^[12a]; (b) Beispiele für Carbenkomplexe basierend auf dem BTPM-System.^[9e,36e]

Bezüglich der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Carbenkomplexen ist insbesondere die ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms charakteristisch und liegt für gewöhnlich für sowohl Fischer- als auch Schrock-Carbenkomplexe in einem tief-feldverschobenen Bereich ($\delta_{\text{C}} \approx 200\text{-}400$ ppm).^[38] Interessanterweise lässt sich im Falle der Methandiid-basierten Carbenkomplexe kein einheitlicher Trend bezüglich der Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachten. Vielfach war sogar eine Detektierung überhaupt nicht möglich. Während bspw. für Titankomplex **23** ein relativ tieffeldverschobenes Signal bei $\delta_{\text{C}} = 191.0$ ppm gefunden werden konnte, zeigte das ^{13}C -NMR-Spektrum von Zirkoniumkomplex **29** ein Signal bei ungewöhnlich hohem Feld ($\delta_{\text{C}} = 29.2$ ppm).^[12,9e] Für Palladiumkomplex **30** hingegen konnte kein Signal detektiert werden, während sich das Cyclohexyl-substituierte Derivat **31** durch ein ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta_{\text{C}} = -18.3$ ppm auszeichnete.^[36e,9e] Ein genauer Zusammenhang zwischen der Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals und der Art der M–C-Bindung konnte auch nicht durch theoretische Methoden erkannt werden. Demnach reichen die NMR-spektroskopischen Befunde alleine nicht aus, um eine exakte Klassifizierung der Carbenkomplexe vorzunehmen.

Im Falle der röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen der Molekülstrukturen im Festkörper wurden meistens M–C-Abstände gefunden, die zwischen jenen einer M–C-Einfach- und einer M=C-Doppelbindung liegen. Zudem weichen die Koordinationsumgebungen der Carben-Kohlenstoffatome häufig von einer zu erwartenden planaren Umgebung ab. Dies gibt bereits ein erstes Anzeichen auf eine verbleibende negative Ladung am Kohlenstoffatom. So weist bspw. das Carben-Kohlenstoffatom in **30** eine Pyramidalisierung auf, was ebenfalls für das Palladium-Derivat **31** beobachtet wurde.^[36e,9e] Ob es sich bei den vermeintlichen Carben-Kohlenstoffatomen eher um carbanionische Spezies handelt, lässt sich außerdem anhand der Bindungslängen im Ligand-Rückgrat abschätzen. So beobachteten *Gessner* und Mitarbeiter bspw. für den Palladiumkomplex **31** mit dem Methandiid **17-Li₂** vergleichbare P–C-Bindungslängen, die auf eine ausgeprägte elektrostatische Wechselwirkung im P–C–P-Rückgrat und somit auf eine verbleibende negative Ladung am zentralen Kohlenstoffatom schließen ließen.^[9e]

Die Methandiid-basierten Carbenkomplexe wurden außerdem mittels DFT-Studien untersucht. Gemeinsam mit experimentellen Untersuchungen (NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse) konnten so relativ genaue Aussagen über die Art der M–C-Bindung getroffen werden. In diesem Zusammenhang spielen die „Natural Bond Orbital-Analyse“ (NBO-Analyse) mit der Bestimmung der M–C-Wechselwirkung und der Ladungen q an den jeweiligen Atomen sowie die Wiberg-Bindungsindizes (WBI) eine wichtige Rolle. Dabei zeigten bereits Arbeiten von *Frenking* und Mitarbeitern, dass eine Unterscheidung von Fischer- und Schrock-Systemen

mithilfe der NBO-Analyse und Wiberg-Bindungsindizes möglich ist.^[39,40] Insgesamt lieferten die Untersuchungen ein positiv geladenes Carben-Kohlenstoffatom in Fischer-Carbenkomplexen, während für prototypische Schrock-Systeme eine negative Ladung am Kohlenstoffatom gefunden wurde. Dies ist im Einklang mit dem nukleophilen Charakter dieser Verbindungen. Die unterschiedlichen Ladungen spiegelten sich zudem in der NBO-Analyse wider. Diese zeigte für die M–C-Bindung in Fischer-Carbenkomplexen lediglich eine σ -Wechselwirkung mit einer Polarisierung der π -Wechselwirkung zum Metall, während für die Schrock-Systeme sowohl eine σ - als auch eine π -Wechselwirkung beobachtet wurde, die gleichmäßig über beide Zentren verteilt sind.

Um eine Vergleichsbasis bezüglich der elektronischen Strukturen zwischen Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen mit Methandiid-basierten Systemen zu schaffen, wurden von *Gessner* und *Kaupp* detaillierte theoretische Studien bezüglich der elektronischen Struktur Methandiid-basierter Carbenkomplexe durchgeführt.^[9e] Dabei konnte gezeigt werden, dass die Methandiid-basierten Systeme in Analogie zu den Fischer-Carbenkomplexen zwar häufig über eine σ -Wechselwirkung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom verfügen, allerdings zeigt die π -Wechselwirkung in Methandiid-basierten Komplexen eine starke Polarisierung zum Kohlenstoffatom und ähnelt somit einem freien Elektronenpaar. Dies ist im Einklang mit den gefundenen Ladungen der Metall- und Kohlenstoffatome in Methandiid-basierten Carbenkomplexen. So lieferten bspw. Rechnungen bezüglich des Palladiumkomplexes **30** eine hohe negative Ladung am Kohlenstoffatom ($q_C = -1.39$), der eine positive am Palladiumatom ($q_{Pd} = 0.37$) gegenübersteht.^[36e] Von einem sehr ähnlichen Ergebnis berichteten *Gessner* und Mitarbeiter bezüglich des Palladiumkomplexes **31** ($q_C = -1.38$, $q_{Pd} = 0.32$). In Kombination mit einem extrem kleinen Wiberg-Bindungsindex von 0.39 wurde die Pd–C-Bindung in **31** als eine ylidische Wechselwirkung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom anstelle einer Doppelbindung beschrieben.^[9e]

Insgesamt ergaben die theoretischen Untersuchungen, dass sich die elektronische Struktur der Methandiid-basierten Carbenkomplexe formell als extreme Grenzstruktur von Schrock-Carbenkomplexen beschreiben lässt und somit Methandiide als eine Art extreme Schrock-Liganden bezeichnet werden können, in denen das verbleibende Elektronenpaar in Abhängigkeit vom Metall entweder durch das Ligand-Rückgrat oder durch Wechselwirkung mit dem Metall-Fragment stabilisiert wird.^[9e,36n] So bieten Methandiide einen neuen Zugang zu Schrock-artigen Komplexen, die, im Gegensatz zu prototypischen Schrock-Carbenkomplexen, äußerst variabel hinsichtlich der Art und Oxidationsstufe des Metalls sind und nicht mehr ausschließlich auf Alkyl- oder Aryl-Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom basieren.^[9e,30] Die Flexibilität der Methandiid-basierten Carbenkomplexe lässt sich mit der Orbital-

Wechselwirkung zwischen Methandiid und Metall-Zentrum begründen und ist in Abbildung 1.4.3. exemplarisch für das BTPM-System dargestellt.^[36n]

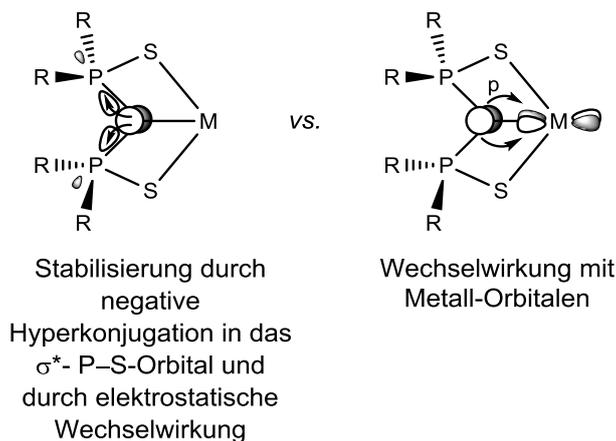


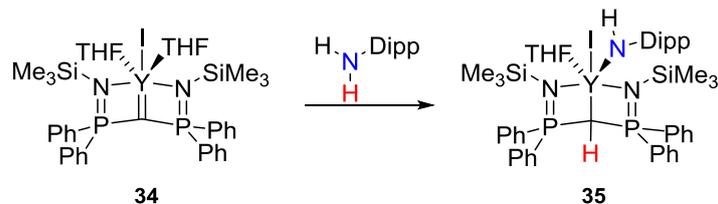
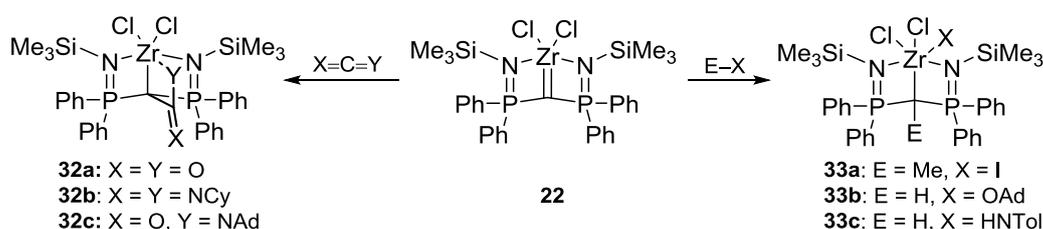
Abb. 1.4.3. Stabilisierung des π -Elektronenpaares durch Wechselwirkung mit dem Ligand-Rückgrat oder dem Metall-Fragment.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die elektronische Struktur Methandiid-basierter Carbenkomplexe durch Kombination der experimentellen Methoden (NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse) und theoretischen Untersuchungen aufgeklärt werden kann. Dabei lässt sich die M–C-Bindung in den meisten bisher beschriebenen Systemen überwiegend durch einen ylidischen Charakter mit einem stark nukleophilen Kohlenstoffatom anstelle einer klassischen M=C-Doppelbindung beschreiben. Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass die meisten Komplexe bisher mit eher elektropositiven Metallen dargestellt wurden, die eine derartige ionische Wechselwirkung bevorzugen.

1.5 REAKTIVITÄT METHANDIID-BASIERTER CARBENKOMPLEXE

Verglichen mit der Anzahl synthetisierter Methandiid-basierter Carbenkomplexe sind bisher nur wenige Reaktivitätsstudien durchgeführt worden. Insbesondere fehlen bis heute systematische Studien und so wurden viele Reaktionen nur für vereinzelte Beispiele untersucht. Die Reaktivität Methandiid-basierter Carbenkomplexe basiert in erster Linie auf der Nukleophilie des zentralen Kohlenstoffatoms. Diese äußert sich insbesondere in Additionsreaktionen von C=O- und C=N-Doppelbindungen sowie in der Aktivierung polarer H-O/N-Bindungen. In diesem Zusammenhang berichteten *Cavell* und Mitarbeiter von Umsetzungen des Zirkoniumkomplexes **22** mit CO₂ und Isocyanaten sowie Methyljodid, Alkoholen und Aminen (Schema 1.5.1.).^[41] Diese verliefen alle unter Beteiligung der M–C-Bindung unter Addition der jeweiligen Substrate. Eine zu **22** analoge Umsetzung mit Methyljodid lieferte jene mit Palladiumkomplex **30**.^[36e] Neben Komplex **22** konnte außerdem

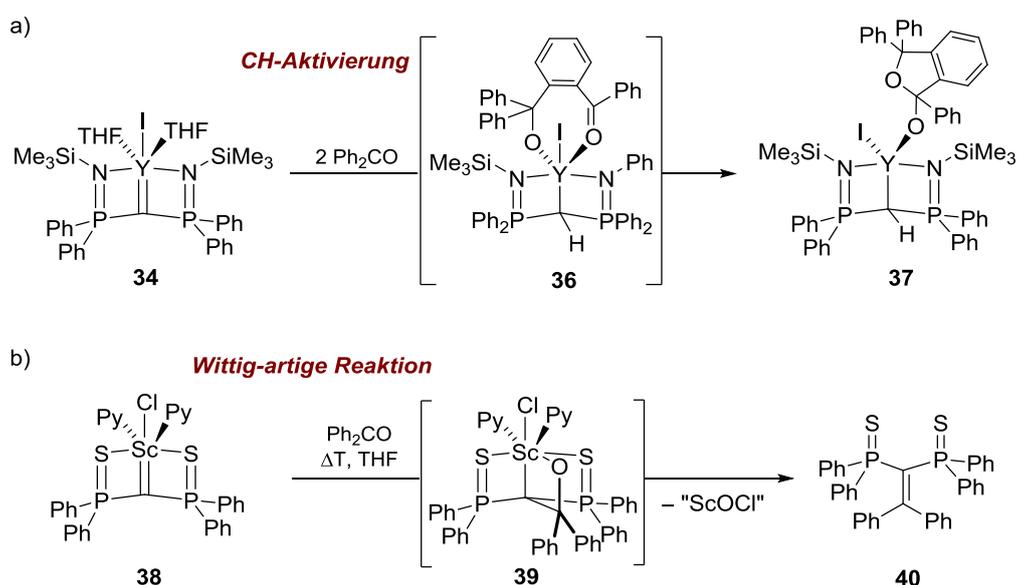
auch der BIPM^{SiMe₃}-basierende Yttrium-Carbenkomplex **34** u.a. in der Aktivierung der N–H-Bindung in H₂N–Dipp (Dipp = Diisopropylphenyl) angewandt werden.^[35] Reaktivitätsstudien bezüglich der Carbenkomplexe basierend auf dem BTPM-System konzentrierten sich hauptsächlich auf die Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen. Zusätzlich publizierten *Mézailles* und *Bourissou* quantenchemische Studien zur Aktivierung von E–H-Bindungen (E = N, P, O, S) mit Palladium-Carbenkomplex **30**. Dabei zeigten die theoretischen Untersuchungen, dass die Aktivierung der E–H-Bindung über eine Addition auf die Pd–C-Bindung erfolgt, während die P–S-Bindung bzw. das Metall-Zentrum alleine nicht an der Reaktion beteiligt ist.^[42] Reversible E–H-Bindungsaktivierungen unter Rückbildung der Carben-Spezies oder gar katalytische Transformationen wurden bisher allerdings noch nicht mit Methandiid-basierten Carbenkomplexen beobachtet.



Schema 1.5.1. (oben) Reaktivitätsstudien zu Zirkoniumkomplex **22**; (unten) Aktivierung der N–H-Bindung mit Yttriumkomplex **34**.

Insgesamt wurde die Reaktivität der Methandiid-basierten Carbenkomplexe gegenüber Carbonylverbindungen und Heteroallenen am intensivsten untersucht. Die Umsetzungen mit Carbonylverbindungen lieferten dabei in Abhängigkeit vom Methandiid-Liganden und dem Metallfragment unterschiedliche Produkte. In Schema 1.5.2. sind die Umsetzungen der Yttrium- und Scandium-Carbenkomplexe **34** und **38** dargestellt. Die Reaktion des Yttrium-Carbenkomplexes **34** mit Benzophenon führt zu einer Protonierung des Carben-Kohlenstoffatoms, die auf einer *ortho*-CH-Aktivierung an einem Phenyl-Substituenten des Substrats beruht (Schema 1.5.2a). Das dabei gebildete Aryl-Carbanion reagiert daraufhin mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom eines zweiten Äquivalents Benzophenon unter Ausbildung von Intermediat **36**. Ausgehend von **36** findet eine Umlagerung unter C–O-Bindungsknüpfung zum Benzofurankomplex **37** statt.^[43] Im Gegensatz dazu bildet der Scandiumkomplex **37** zunächst unter 1,2-Addition der C=O-Bindung auf die M=C-Bindung intermediär das [2+2]-

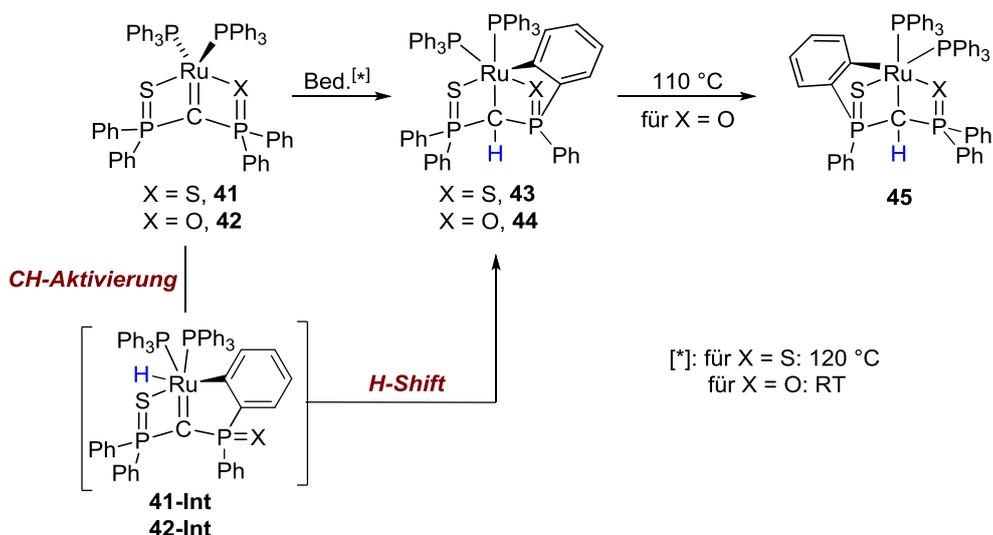
Cycloadditionsprodukt **39**.^[36h] Unter Abspaltung des oxidierten Metall-Fragments kommt es zur Ausbildung einer C=C-Bindung (Schema 1.5.2b). Bei der Reaktion von Carbenkomplex **38** mit Benzophenon zu Verbindung **40** handelt es sich demnach um eine Wittig-artige Reaktion. Insgesamt zeigen die beiden unterschiedlichen Reaktionswege unter Ausbildung verschiedener Produkte die Abhängigkeit der Reaktivität Methandiid-basierter Carbenkomplexe von der Natur der M=C-Bindung. Diese wird wiederum von der Art des Übergangsmetalls, des Methandiids und der Wechselwirkung beider Fragmente miteinander maßgeblich beeinflusst.



Schema 1.5.2. Reaktivitäten der Carbenkomplexe **34** und **38** gegenüber Benzophenon.

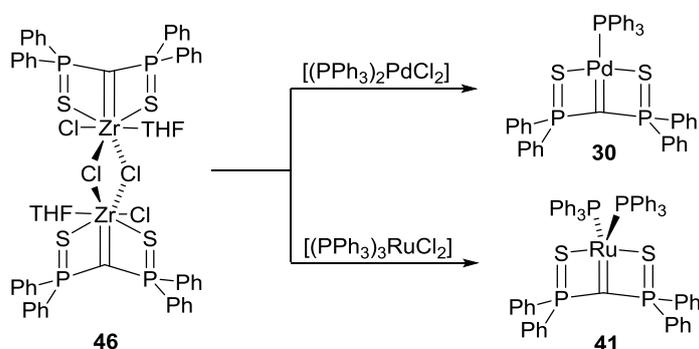
Aufgrund der ausgeprägten Nukleophilie der Carbenkomplexe wurden auch Zersetzungsreaktionen über intramolekulare C–H-Aktivierung an Phenyl-Substituenten beobachtet. Dies konnte für den Platin-Carbenkomplex **26** sowie den BPM-basierten Rutheniumkomplex **41** und dessen PS/PO-Derivat **42** gezeigt werden.^[13,36f,37] Dabei erfolgt die Aktivierung der *ortho*-C–H-Bindung ausgehend von dem jeweiligen Carbenkomplex an einer Phenyl-Gruppe im Ligand-System. Während die Aktivierung im Falle des symmetrisch-substituierten Systems **41** erst bei erhöhten Temperaturen erfolgte, setzte sich das unsymmetrische Derivat **42** bereits bei Raumtemperatur zum Cylometallierungsprodukt **44** um. Hierbei erfolgte die Deprotonierung selektiv an einer Phenyl-Gruppe der Phosphoryl-Einheit. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C hingegen führte selektiv zur Deprotonierung eines Phenyl-Substituentens an der Thiophosphoryl-Spezies unter Bildung von Komplex **45**. Mittels quantenchemischer Berechnungen konnte für die C–H-Aktivierung ein zweistufiger Mechanismus formuliert werden. Dabei erfolgt im ersten Schritt die C–H-

Aktivierung am Ruthenium-Zentrum (**Int**), dem sich ein H-Shift auf das Carben-Kohlenstoffatom unter Bildung der Produkte **43** bzw. **44** anschließt (Schema 1.5.3.).



Schema 1.5.3. Intramolekulare C–H-Aktivierung ausgehend von den Ru-Carbenkomplexen **41** bzw. **42**.

Eine weitere bekannte Reaktivität Methandiid-basierter Carbenkomplexe stellt die Transmetallierung dar, bei der ausgehend von einem Carbenkomplex mit einem frühen Übergangsmetall ein solcher mit einem späten Übergangsmetall erhalten werden kann. Schema 1.5.4. gibt eine solche Transmetallierung exemplarisch für den Zirkonium-Carbenkomplex **46** wieder. Durch Umsetzung von **46** mit einer Pd- bzw. Ru-Dichlorid-Vorstufe konnte der Pd- bzw. der Ru-Carbenkomplex **30** bzw. **41** erhalten werden.^[36m] Aufgrund der hohen Nucleophilie des Carbenkomplexes **46** in Kombination mit einer schwachen π -Wechselwirkung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom, kann der Zirkoniumkomplex **46** als Carben-Transfer-Reagenz agieren.



Schema 1.5.4. Transmetallierung ausgehend von dem BPM-basierten Zirkonium-Carbenkomplex **46** zu den Verbindungen **30** und **41**.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in der Literatur bereits viele Beispiele für Methandiid-basierte Carbenkomplexe mit einer Vielzahl an Übergangsmetallen bekannt sind.

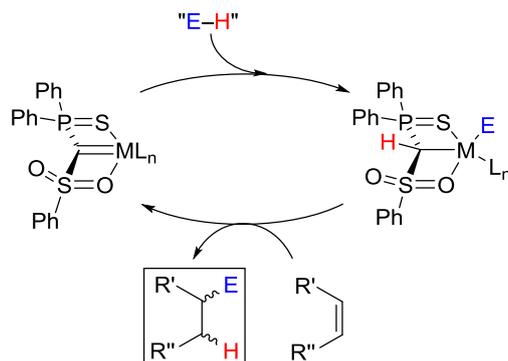
EINLEITUNG

Dabei beschränkte sich die Forschung bisher überwiegend auf die BIPM- und BTPM-stabilisierten Komplexe. Zudem sind die Reaktivitätsstudien der Carbenkomplexe auf die hier vorgestellten Beispiele limitiert. Weitere Umsetzungen, insbesondere im Hinblick auf katalytische Transformationen wären allerdings wünschenswert, um die Verbindungsklasse weiterhin zu etablieren.

Eine Variation im Ligandsystem, wie es bspw. im Sulfonyl-substituierten Methandiid **20-Li₂** der Fall ist, könnte zu einer Veränderung hinsichtlich des Koordinationsvermögens, der Natur der M–C-Bindung und der elektronischen Struktur der entsprechenden Carbenkomplexe führen. Dabei wäre von großem Interesse, inwiefern die elektronischen Eigenschaften die Reaktivität beeinflussen und ggf. den Weg zu neuartigen Reaktionsmustern Methandiid-basierter Carbenkomplexe ebnen.

AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Bei erfolgreichem Transfer der aktivierten Substrate sollte zudem eine mögliche katalytische Anwendung gemäß Schema 2.2. untersucht werden.

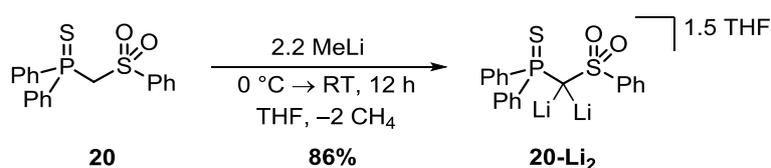


Schema 2.2. Übertragung der aktivierten Substrate auf ungesättigte Verbindungen.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 DARSTELLUNG DES SULFONYL-STABILISIERTEN METHANDIIDS **20-Li₂**

Die Synthese des Methandiids **20-Li₂** wurde erstmals 2012 in der Arbeitsgruppe um *Gessner* erfolgreich durchgeführt. Die Darstellung basiert dabei auf der zweifachen Deprotonierung des Liganden **20** mit einem leichten Überschuss an Methyllithium (2.20 eq; Schema 3.1.1.). Im Zuge dieser Vorarbeiten gelang neben der vollständigen NMR-spektroskopischen Charakterisierung außerdem die Bestimmung der Molekülstruktur von **20-Li₂**, die eine Umgebung des zweifach deprotonierten Kohlenstoffatoms zwischen tetraedrischer und planarer Koordination aufdeckte.^[10]



Schema 3.1.1. Darstellung des Dianions **20-Li₂**.^[10]

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurde die Synthese des Methandiids zu seiner weiteren Anwendung optimiert. In diesem Zusammenhang konnte durch Umsetzung von **20** mit Methyllithium das Sulfonyl-stabilisierte Methandiid **20-Li₂** bereits während der Reaktion aus einer konzentrierten THF-Lösung als farbloser Feststoff erhalten werden, der durch Filtration in guten Ausbeuten von 86% isoliert werden konnte.^[44] Dabei stellt die Isolierung von dianionischen Spezies im Allgemeinen eher eine Seltenheit und somit in diesem Falle eine Besonderheit dar. In **20-Li₂** sorgen der Thiophosphoryl- und der Sulfonyl-Substituent für eine Stabilisierung des zweifach negativ geladenen α -Kohlenstoffatoms durch elektrostatische Wechselwirkungen und negative Hyperkonjugationseffekte. Diese Stabilisierung ermöglicht die Isolierung von **20-Li₂** und damit dessen stöchiometrische und selektive Umsetzung mit Übergangsmetallhalogeniden.

Hierbei sei erwähnt, dass neben **20-Li₂** die Darstellung weiterer Sulfonyl-stabilsierter Methandiide versucht wurde. Dabei wurde angestrebt, die Sulfonyl-Einheit durch Austausch der Phenyl-Gruppe mit einem anderen Substituenten zu variieren. Durch Einführung eines Pyridyl-Substituenten könnte zum einen das Stickstoffatom als zusätzlicher Koordinationsanker fungieren und somit zu einer weiteren Stabilisierung des entsprechenden Methandiids und Übergangsmetall-haltiger Folgeprodukte beitragen. Zum anderen könnte ein sterisch anspruchsvoller Substituent wie das Terphenyl-Derivat in **49** zu einer kinetischen Stabilisierung des zweifach negativ geladenen Kohlenstoffatoms beitragen (Abb. 3.1.1.). In

diesem Zusammenhang konnten die beiden protonierten Vorstufen **48** und **49** synthetisiert, isoliert und vollständig charakterisiert werden.

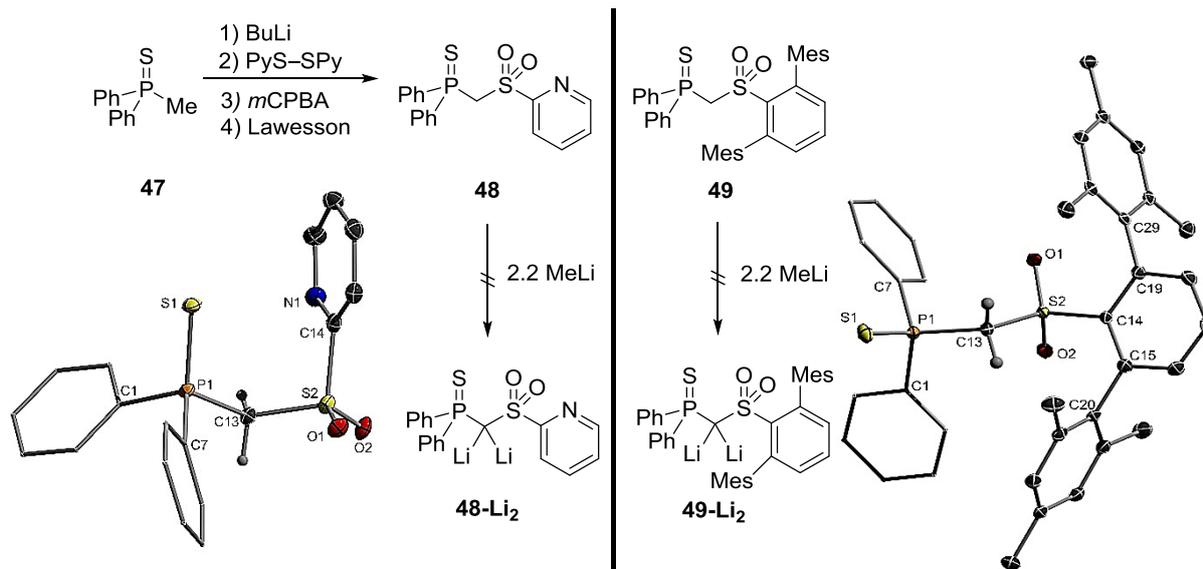


Abb. 3.1.1. Syntheseveruche der Methandiide **48-Li₂** und **49-Li₂** sowie Molekülstrukturen von **48** und **49** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme der PCH₂S-Brückenatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **48**: C13–P1 1.8420(15), C13–S2 1.7792(15), S2–O2 1.4376(11), S2–O1 1.4411(11); S2–C13–P1 119.59(8), S1–P1–C13 115.19(5). **49**: C13–P1 1.8496(15), C13–S2 1.7892(15), S2–O2 1.4396(11), S2–O1 1.4328(11); S2–C13–P1 120.33(8), S1–P1–C13 106.67(5).

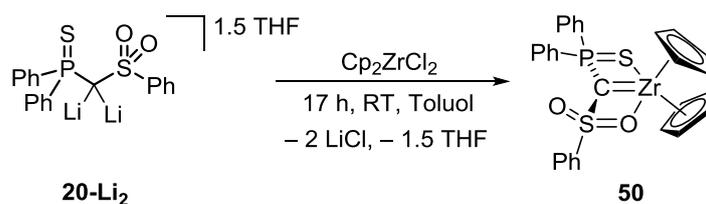
Die Syntheserouten basierten dabei auf mehreren Reaktions- und Aufarbeitungsschritten und führten insgesamt zu moderaten Ausbeuten zwischen 40 und 60%. Bei darauf folgenden Versuchen zur Darstellung der zweifach lithiierten Spezies **48-Li₂** und **49-Li₂** konnten jedoch keine selektiven Umsetzungen beobachtet und die Methandiide **48-Li₂** und **49-Li₂** weder isoliert noch *in situ* durch Abfangreaktionen mit z.B. Methyljodid nachgewiesen werden. Daher wurde sich in folgenden Untersuchungen und Reaktivitätsstudien ausschließlich auf das Dianion **20-Li₂** konzentriert.

Um das Komplexierungsvermögen von Methandiid **20-Li₂** und dessen Eignung als Carbenligand zu untersuchen, wurden Reaktivitätsstudien des Dianions gegenüber sowohl frühen als auch späten Übergangsmetall-Halogeniden durchgeführt. Dabei konnte über Salzmetathesereaktion eine Palette an neuen Übergangsmetallkomplexen synthetisiert werden, die sich durch ihre einzigartigen molekularen als auch z.T. elektronischen Strukturen auszeichneten. Zudem wurden in Abhängigkeit von den jeweiligen Strukturen unterschiedliche Stabilitäten und Reaktivitäten der Metall-Kohlenstoffbindung beobachtet. Die erhaltenen Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

3.2 REAKTIVITÄT DES METHANDIIDS GEGENÜBER ÜBERGANGSMETALLHALOGENIDEN

3.2.1 DARSTELLUNG DES ZIRKONOCENKOMPLEXES **50**^a

In einem ersten Versuch bezüglich der Synthese eines Sulfonyl-substituierten Methandiid-basierten Carbenkomplexes wurde **20-Li₂** mit einem Äquivalent Zirkonocendichlorid umgesetzt (Schema 3.2.1). Dabei wurde im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die selektive Bildung einer neuen Spezies beobachtet ($\delta_P = 17.6$ ppm), die als Carbenkomplex **50** identifiziert werden konnte. Nach Aufarbeitung und Entfernen des bei der Reaktion entstandenen Lithiumchlorids konnte Zirkonocenkomplex **50** als gelber Feststoff in 63%-iger Ausbeute isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigte lediglich die charakteristischen Signale der Cp- und der Phenyl-Protonen. Eine Protonierung der PCS-Brücke konnte ausgeschlossen werden.



Schema 3.2.1. Synthese des Zirkonocenkomplexes **50**.

Aus einer gesättigten Diethylether-Lösung konnten Kristalle von **50** erhalten werden, die eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung erlaubten (Abb. 3.2.1.). Der Zirkonocenkomplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Aus der Molekülstruktur wird ersichtlich, dass das Methandiid in **50** als Pincer-Ligand fungiert und neben dem Kohlenstoffatom zusätzlich über die Thiophosphoryl- und die Sulfonyl-Einheit an das Zirkoniumatom koordiniert. Der Zr–C-Abstand liegt mit 2.242(2) Å in einem vergleichbaren Bindungslängenbereich anderer Methandiid-basierter Zirkoniumkomplexe,^[12a,34a,34e,36a] ist aber kürzer als jener in NHC- (2.35-2.47 Å)^[45] und länger als in Alkyliden-Komplexen.^[46] Bei genauerer Betrachtung der zentralen Carbeneinheit fällt jedoch auf, dass die Umgebung des Carben-Kohlenstoffatoms von der erwarteten Planarität abweicht. Die Pyramidalisierung äußerte sich dabei in einem Winkel von 29.8(2)° zwischen der P–C13–S2- und der C–Zr–S1–O2-Ebene [Diederwinkel P–C13–S–Zr: 25.1(1)°]. Ähnliches wurde bereits für einige andere Bis(phosphonium)-substituierte Systeme beobachtet.^[36a,41] Außerdem ließen die C13–P- und C13–S2-Bindungslängen im Liganden mit 1.673(2) Å und 1.609(2) Å kürzere Abstände als im Methandiid **20-Li₂** erkennen, was auf verstärkte elektrostatische Wechselwirkungen in **50** und somit auf eine verbleibende negative Ladung am zentralen Kohlenstoffatom hindeutete. Dieser

^a Reproduced with permission from: J. Becker, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, 33, 1310-1317. Copyright 2014 American Chemical Society.

Befund wurde außerdem durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes unterstützt. So konnte für das C13-Atom ein charakteristisches Dublett bei 41.0 ppm mit einer $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von 107.6 Hz detektiert werden. Die große Kopplungskonstante ließ dabei auf einen hohen s-Charakter des Kohlenstoffatoms schließen, was im Einklang mit einer Umhybridisierung von sp^3 zu sp^2 ist. Die verglichen mit anderen Carbenkomplexen beobachtete Hochfeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals deutete jedoch auf eine verbleibende negative Ladung am zentralen Kohlenstoffatom hin. Hierbei sei erwähnt, dass die Partialladung eines Atoms in einer Verbindung nicht direkt mit der NMR-Verschiebung korreliert. Jedoch wird i.A. für Verbindungen mit carbanionischem Charakter eine Hochfeldverschiebung beobachtet.

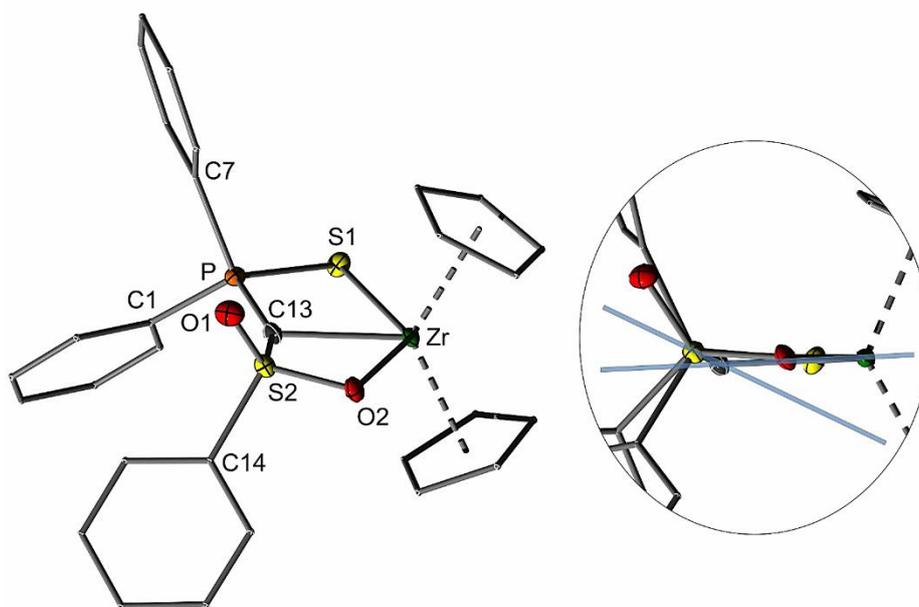


Abb. 3.2.1. (links) Molekülstruktur des Zirkoniumkomplexes **50** im Festkörper (Wasserstoffatome sowie das Et_2O -Solvenzmolekül wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr–C13 2.242(2), Zr–O2 2.302(1), Zr–S1 2.7609(5), S2–O1 1.451(1), S2–O2 1.5128(14), S2–C13 1.609(2), S2–C14 1.780(2), S1–P 2.023(1), P–C13 1.673(2), P–C7 1.817(2), P–C1 1.818(2); S2–C13–P 149.7(1), S2–C13–Zr 97.77(9), P–C13–Zr 108.48(9). (rechts) Ausschnitt aus der Molekülstruktur zur Veranschaulichung der Kohlenstoffumgebung.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Zirkonocenkomplex **50** wurden quantenchemische Berechnungen [B3LYP//6-311+g(d,p)/LANL2TZ(f)] am realen System durchgeführt. Dabei stimmte die Energie-optimierte Struktur sehr gut mit den experimentell erhaltenen Daten überein [Zr–C: 2.248 Å (ber.), 2.242(2) Å (exp.); P–C–S: 146.0° (ber.) 149.7(2)° (exp.)]. Die mittels DFT-Rechnungen durchgeführte „Natural Bond Orbital (NBO)“-Analyse und die erhaltenen Wiberg-Bindungsindizes (Abb. 3.3.3., links) bestätigten die experimentellen Beobachtungen und wiesen auf ein deutlich negativ geladenes C13-Atom hin. So gibt eine Ladung von $q_c = -1.42$ dessen nukleophilen Charakter wieder und liefert zudem

eine Erklärung für die Bindungsverkürzung im PCS-Rückgrat aufgrund verstärkter elektrostatischer Wechselwirkungen. Der hohen negativen Ladung am Kohlenstoffatom steht eine deutlich positive des Metallzentrums gegenüber ($q_{Zr} = 1.35$). Die dadurch induzierte ylidische Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten wird außerdem durch den Wiberg-Bindungsindex wiedergegeben, der in diesem Falle deutlich kleiner als eins ist.^[9e] Die NBO-Analyse zeigte, dass sowohl eine σ - als auch π -Wechselwirkung vorliegt, jedoch sind beide stark zum Kohlenstoffatom hin polarisiert, die π -Wechselwirkung sogar zu 90% (Abb. 3.2.2., rechts). Insgesamt zeigten sowohl die theoretischen Studien als auch die experimentellen Daten (^{13}C -NMR-Verschiebung, Pyramidalisierung des Kohlenstoffatoms), dass das Metall-Kohlenstoff-Fragment in **50** besser durch eine ylidische M–C-Bindung als durch eine echte M=C-Doppelbindung beschrieben wird.

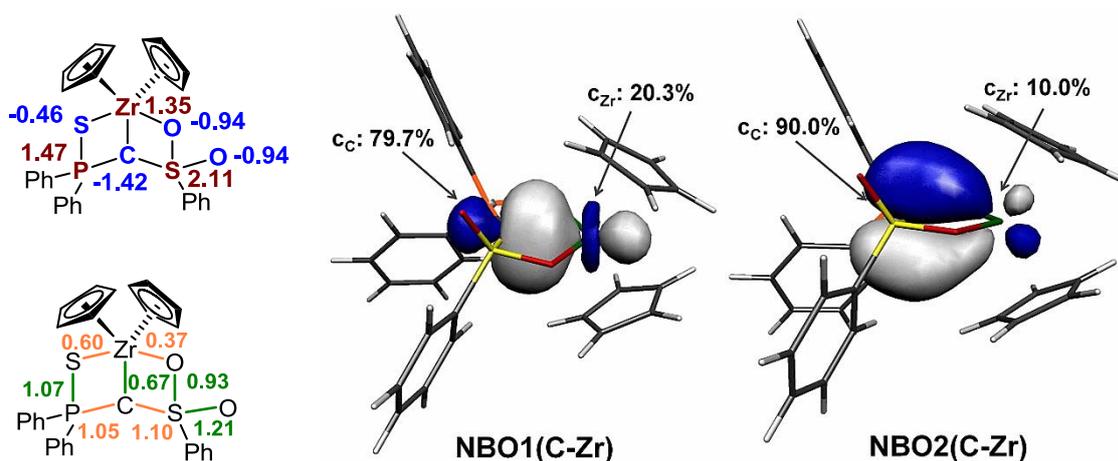


Abb. 3.2.2. (links) Berechnete NBO-Ladungen (oben) und Wiberg-Bindungsindizes (unten) des Zirkoniumkomplexes **50**; (rechts) Darstellung der NBOs der σ - und π -Wechselwirkung der C–Zr-Bindung in **50** (Isoflächengrenzwert: 0.03 a.u.).

In der Molekülstruktur im Festkörper fungiert das Methandiid als S-C-O-Ligand. Obwohl die Koordination eines einzigen Sulfonyl-Sauerstoffatoms und die Pyramidalisierung des Carbenkohlenstoffatoms die Bildung von Diastereomeren verursachen sollte, konnte im Festkörper nur das $R_C R_S$ -Diastereomer gefunden werden. In Lösung zeigte sich jedoch ein fluktuierendes Verhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum wies so bei Raumtemperatur (21 °C) nur ein einziges, etwas verbreitertes Signal für die Cyclopentadienyl-Einheit, sowie verbreiterte Signale im Aromatenbereich auf. Dies ließ eine Rotation der Sulfonyl-Einheit unter Umwandlung beider Koordinationsformen **50** und **50'** ineinander vermuten (Abb. 3.2.3, rechts). Daher wurden VT-NMR-Studien durchgeführt, um Aufschluss über die in Lösung stattfindenden Prozesse zu erhalten (Abb. 3.2.3, links). Beim Abkühlen einer Lösung von **50** in CD_2Cl_2 auf -80 °C konnte zunächst bis -20 °C eine Verbreiterung des Protonen-Signals des Cp-Liganden mit anschließender Aufspaltung in zwei scharfe Singulets (ab -30 °C)

beobachtet werden. Zudem konnte ab $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Aufspaltung der Protonen der Diphenylphosphan-Einheit erkannt werden, was auf diastereotope Phenyl-Protonen schließen ließ. Mit Koaleszenz bei $T_c = -26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 6.10$; FWHM = 49 Hz) ergab sich daraus über die Eyring-Gleichung eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 52\text{ kJ mol}^{-1}$ für die Rotation der Sulfonylgruppe.

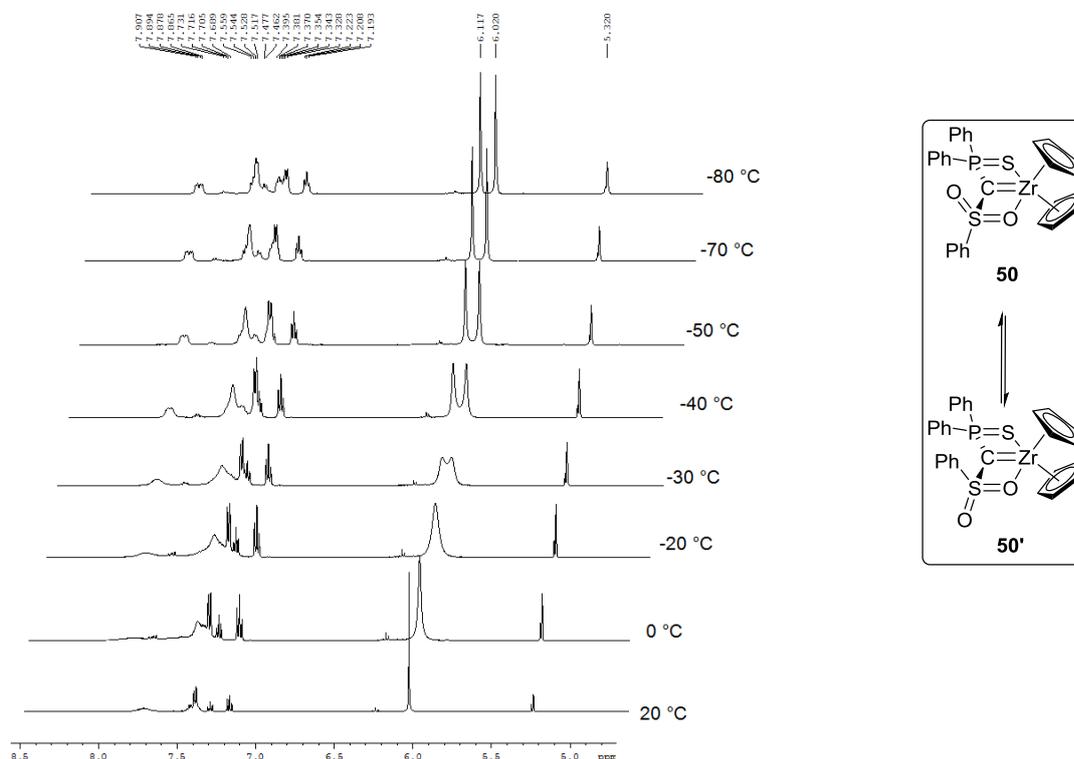


Abb. 3.2.3. VT-NMR-Studien ($^1\text{H-NMR}$ -Spektren) von **50** in CD_2Cl_2 (links); Rotation der Sulfonyl-Einheit in **50** (rechts).

Um das fluktuierende Verhalten von **50** in Lösung weiter zu untersuchen, wurden DFT-Studien durchgeführt. Diese zeigten in Analogie zur Molekülstruktur im Festkörper kein Minimum für das $R_C S_S$ -Isomer. Energie-Optimierungen führten stets zur Umwandlung in $R_C R_S$ - und $S_C S_S$ -Isomere. Zudem konnte auch hierbei die Pyramidalisierung des Carben-Kohlenstoffatoms [Diederwinkel C13–P–S–Zr: 24.7° (ber.) $25.1(1)$ (exp.)] beobachtet werden, jedoch erwies sich eine Struktur mit planarer Carbeneinheit mit $4.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ als nur geringfügig ungünstiger. Die Rotation um die C–S-Bindung und die damit verbundene Änderung der Konfiguration des Schwefelatoms zeigte zunächst mit $73\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine höhere Barriere als jene, die über das VT-NMR-Experiment erhalten wurde ($52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Unter Einbezug von Solvenzeffekten (DCM) mit Hilfe des „polarized continuum“ Modells (PCM) konnte jedoch der experimentelle Wert mit einer Barriere von $53.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr gut wiedergegeben werden. Dieser bestätigte das fluktuierende Koordinations-Verhalten des Liganden in Lösung.

Zirkonocenkomplex **50** erwies sich als äußerst feuchtigkeitsempfindlich und abstrahierte bereitwillig Protonen aus Lösungsmitteln bzw. protischen Reagenzien wie Aldehyden unter

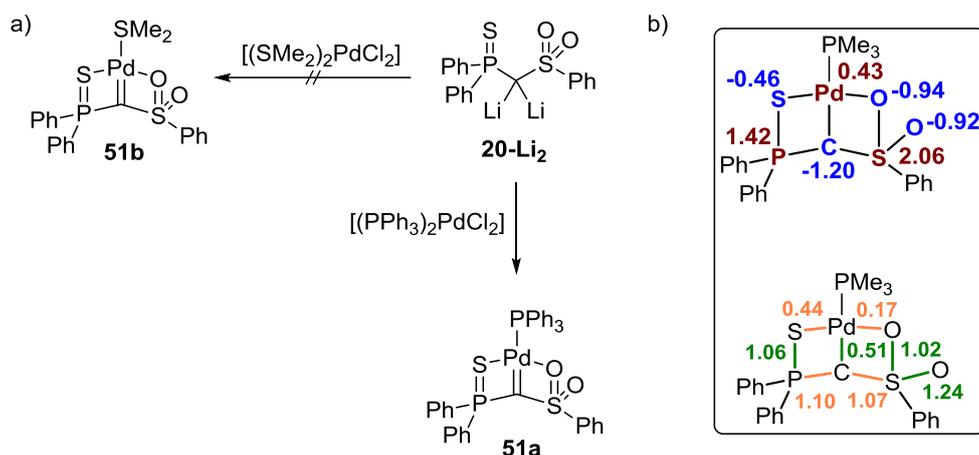
Aufbrechen der Metall-Kohlenstoffbindung und Abspaltung des zweifach protonierten Liganden **20**. Diese Befunde belegen eine schwache Metall-Ligand-Wechselwirkung im Zr–C-Fragment. Gegenüber anderen organischen Substraten (Benzophenon, Iodmethan, Silanen, Disulfiden, Alkinen) zeigte **50** keine Reaktion, auch nicht bei höheren Temperaturen und/oder verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, THF). Hierbei wurde keine Umsetzung bzw. nach längerer Reaktionszeit Zersetzung zu **20** beobachtet. Komplex **50** zeigte sich folglich als ungeeigneter Kandidat hinsichtlich der Aktivierung diverser E–H-Bindungen, weshalb an dieser Stelle keine weiteren Reaktivitätsstudien durchgeführt wurden und sich der Synthese weiterer Carbenkomplexe gewidmet wurde.

3.2.2 SYNTHESE EINES METHANDIID-BASIERTEN PALLADIUMKOMPLEXES^b

In weiteren Umsetzungen von **20-Li₂** wurde die Synthese von Methandiid-basierten Carbenkomplexen mit späten Übergangsmetallen angestrebt. Dazu wurde das Dianion jeweils mit den Palladiumchloridverbindungen [(SMe₂)₂PdCl₂] und [(PPh₃)₂PdCl₂] zur Reaktion gebracht (Schema 3.2.2.). Hierbei führte die Umsetzung mit ersterem Komplex ausschließlich zur Bildung von Zersetzungsprodukten. Mit der Diphosphan-Vorstufe hingegen konnte zwar keine selektive Umsetzung, aber die Bildung des gewünschten Palladium-Carbenkomplexes **51a** als Hauptprodukt (ca. 50%) beobachtet werden. Die Zusammensetzung der weiteren Reaktionsprodukte konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten zwei charakteristische Dubletts bei δ_P = 17.9 und 39.9 ppm (³J_{PP} = 38.7 Hz) detektiert werden, die die Entstehung von Komplex **51a** bestätigten. Dieser konnte zudem auch aus dem aus Methandiid **20-Li₂** gewonnenen Carbenoid [Ph₂PS(SO₂Ph)C(Cl)Li] und [Pd(PPh₃)₄] erhalten werden (siehe Kapitel 3.7). Komplex **51a** erwies sich jedoch als instabil in Lösung bei Raumtemperatur. Aufarbeitungsversuche des Reaktionsgemisches führten stets zur Bildung einer protonierten Verbindung sowie eines Thioketon-Komplexes durch Schwefel-Transfer von der Thiophosphoryl-Gruppe zum Carben-Kohlenstoffatom (siehe Kapitel 3.7). Diese Instabilität ist vermutlich das Resultat des verminderten Koordinationsvermögens der Sulfonyl-Gruppe, da bspw. für das BTM-Analogon **17** keine analoge Zersetzung beobachtet wurde.^[9e]

^b Reproduced with permission from: J. Becker, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, *33*, 1310-1317. Copyright 2014 American Chemical Society.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Schema 3.2.2. a) Darstellung der Pd-Carbenkomplexe **51a** und **51b** ausgehend von Dianion **20-Li₂**; b) NBO-Ladungen (oben) und Wiberg-Bindungsindizes (unten) von **51a**.

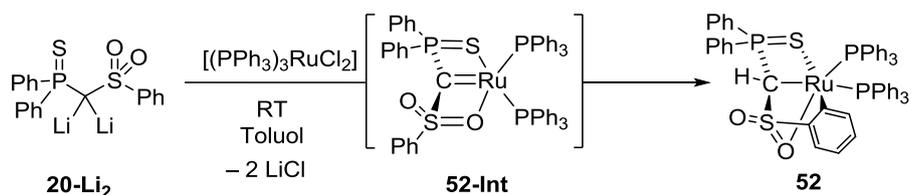
Gründe für die Instabilität des Pd-Carbenkomplexes **51a** lieferten DFT-Rechnungen. Ähnlich zum Zirkoniumkomplex **50** deutete die elektronische Struktur von **51a** auf eine ylidische Interaktion zwischen dem Palladium- und Kohlenstoffatom hin, wobei das vermeintliche Carben-Kohlenstoffatom einen stark nukleophilen Charakter besitzt ($q_c = -1.20$). Die ylidische Wechselwirkung wird außerdem durch den niedrigen Wiberg-Bindungsindex von 0.51 wiedergegeben. Anders als im Zr-Analogen **50** bestätigten Rechnungen zwar eine σ -Bindung zwischen Palladium- und Kohlenstoffatom, interessanterweise aber keine π -Wechselwirkung. Demnach verbleibt in **51a** ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoffatom. Dabei ist die Palladium-Kohlenstoffbindung in **51a** überwiegend elektrostatischer Natur.

3.2.3 UMSETZUNG DES METHANDIIDS **20-Li₂** MIT $[(PPh_3)_3RuCl_2]^c$

Im Gegensatz zu $[(PPh_3)_2PdCl_2]$ führte die Umsetzung mit dem Ruthenium-Analogen $[(PPh_3)_3RuCl_2]$ in Toluol bei Raumtemperatur zur selektiven Bildung eines einzelnen Produktes. Dabei konnten im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der gelb-braunen Reaktionslösung neben freiem PPh_3 drei Signale gleicher Intensität bei $\delta_P = 45.6$ (dd), 55.3 (d) und 68.1 (d) ppm detektiert werden. Gleichzeitig konnte im 1H -NMR-Spektrum ein Multiplett bei $\delta_H = 2.88$ ppm gefunden werden, was eine Protonierung der PCS-Einheit vermuten ließ. Dass hierbei tatsächlich nicht der gewünschte Carbenkomplex gebildet wurde (Schema 3.2.3.), konnte schlussendlich mittels Röntgenstrukturanalyse der in einer Ausbeute von 62% isolierten orangefarbenen Kristalle bestätigt werden. Diese ergab die Entstehung des cyclometallierten Rutheniumkomplexes **52**.

^c Reproduced with permission from: J. Becker, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, 33, 1310-1317. Copyright 2014 American Chemical Society.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Schema 3.2.3. Synthese des cyclometallierten Rutheniumkomplexes **52**.

Das cyclometallierte Produkt **52** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.2.1. aufgelistet. In der Molekülstruktur (Abb. 3.2.4.) weist das Ruthenium-Zentrum eine stark verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf, wobei das Methanid als S,C,C,O-Pincerligand fungiert. Zudem koordiniert nur ein Sauerstoffatom (O1) der Sulfonyl-Einheit an das Ruthenium, wodurch die Bildung von Diastereomeren prinzipiell möglich ist. Allerdings erwies sich die Cyclometallierung als diastereoselektiv und lieferte nur das (R_C, S_S)- und (S_C, R_S)-Enantiomerenpaar. Die Ru–C13- und Ru–C15-Bindungslängen liegen mit 2.191(6) bzw. 2.070(6) Å im Bereich bekannter Ru–C-Einfachbindungen.^[36f,37]

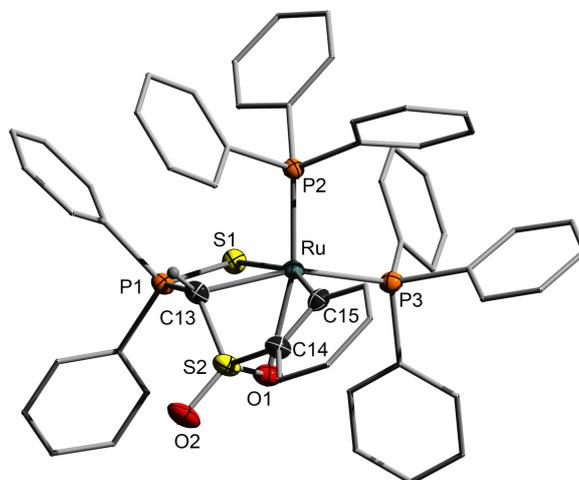


Abb. 3.2.4. Molekülstruktur des Rutheniumkomplexes **52** im Festkörper (Wasserstoffatome sowie das Dichlormethan-Solvenz-molekül wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C13–S2 1.724(6), C13–P1 1.779(6), C13–Ru 2.191(6), C15–Ru 2.070(6), O1–S2 1.483(4), O1–Ru 2.332(4), O2–S2 1.443(4), P1–S1 1.998(2), P2–Ru 2.2668(16), P3–Ru 2.3731(17), Ru–S1 2.5558(17), S2–C13–P1 116.6(3).

Eine analoge Cyclometallierung konnten ebenfalls *Le Floch, Mézailles* et al. für die Bis(phosphonium)-substituierten Systeme **41** und **42** beobachten.^[36f,37] Im Falle des symmetrisch substituierten Dianions konnte das Carben-Intermediat jedoch bei Raumtemperatur isoliert werden. Die Cyclometallierung trat hierbei erst ab 120 °C auf. Im Falle des Sulfonyl-stabilisierten Vertreters **20-Li₂** hingegen lief der Cyclometallierungsprozess bereits bei Raumtemperatur so schnell ab, dass das Intermediat **52-Int** weder NMR-spektroskopisch nachgewiesen, noch isoliert werden konnte. Auch Abfangversuche bspw. mit

Aldehyden bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) scheiterten und führten immer zur selektiven Bildung von **52**.

Quantenchemische Rechnungen bezüglich des Mechanismus' des Bis(thiophosphoryl)-Systems ergaben einen schrittweisen Prozess für die Cyclometallierung.^[36f,37,44] Dabei kommt es im ersten Schritt zur C–H-Bindungsaktivierung am Metallzentrum, gefolgt von einem H-Shift vom Ruthenium- auf das zentrale Kohlenstoffatom. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Cyclometallierungsprozesses stellte hierbei die Rotation einer der Thiophosphoryl-Einheiten dar, die die Aktivierung der C–H-Bindung ermöglichte. Darauf aufbauend ließ sich der Grund für die geringe Reaktionsbarriere im Falle des Sulfonyl-substituierten Komplexes **52-Int** ableiten. So besitzt der Sulfonyl-Substituent schwächere Koordinationseigenschaften als die Thiophosphoryl-Gruppe und begünstigt somit einen schnelleren Reaktionsprozess. Zur Aufklärung des Mechanismus' zur Bildung von **52** wurden DFT-Rechnungen $\{[\text{B3LYP//6-311++g(d,p)/LANL2TZ(f)}]\}$ mit PMe_3 anstelle der PPh_3 -Liganden durchgeführt (Abb. 3.2.5.). Dabei konnte die Dekoordination und Rotation der Sulfonyl-Einheit ebenfalls als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ermittelt werden. Zudem zeigte eine alternative direkte *ortho*-Metallierung mittels Deprotonierung der Phenyl-Gruppe durch das nukleophile Kohlenstoffatom eine deutlich höhere Barriere von $149\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ferner bestätigten die Rechnungen die bevorzugte *ortho*-Metallierung der Sulfonyl-Phenyl- anstelle der Thiophosphoryl-Phenyl-Einheit, was in Einklang mit den experimentellen Befunden ist und die hohe Selektivität der Reaktion widerspiegelt. So wurde für die Dekoordination der Thiophosphoryl-Phenyl-Gruppe in **52-Int** eine beachtlich höhere Reaktionsbarriere von $117\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ als jene für den Sulfonyl-Phenyl-Substituenten ($46.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gefunden. Dies bestätigte den experimentellen Befund, dass selbst nach längerem Erwärmen auf bis zu $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Umwandlung des Komplexes **52** in andere Cyclometallierungsprodukte beobachtet werden konnte. Außerdem bestätigten die Ergebnisse das geringere Koordinationsvermögen der Sulfonyl-Gruppe.

Die beiden auf die Dekoordination folgenden Schritte (C–H-Aktivierung und H-Shift) zeigten jeweils niedrigere Aktivierungsbarrieren als **52-TS1**. Demnach benötigt die C–H-Aktivierung zu Intermediat **52-Int3** $35\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der H-Shift gerade einmal $15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Insgesamt verläuft die Bildung des cyclometallierten Komplexes **52** mit einem deutlichen Energiegewinn von $92\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verglichen mit Carbenkomplex **52-Int**. Dabei erwies sich die Bildung der möglichen Diastereomere $[(S_C, S_S)$ und $(R_C, R_S)]$ als thermodynamisch ungünstiger ($\Delta\Delta G = 87.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und reflektiert somit die experimentell beobachtete Diastereoselektivität der Reaktion.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

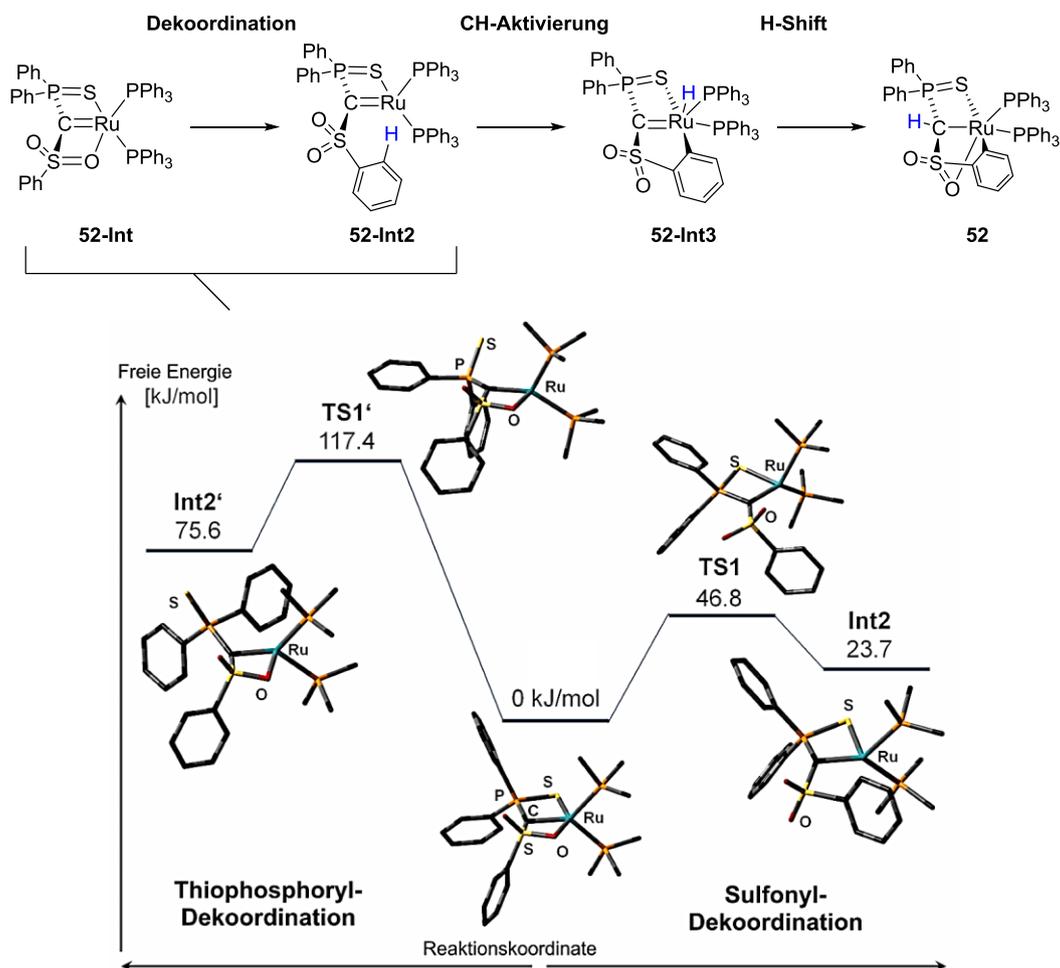
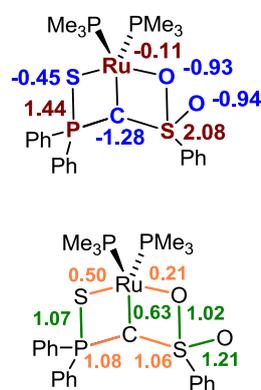


Abb. 3.2.5. (oben) Mechanismus der Cyclometallierung zu **52**; (unten) Vergleich der Energien des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Metallierung des Phenyl-Substituenten der Sulfonyl- und der Thiophosphoryl-Einheit.

Die hohe Instabilität und die daraus resultierende Reaktivität des intermediär gebildeten Ru-Carbenkomplexes **52-Int** ließen sich wiederum mithilfe seiner elektronischen Struktur erklären. So lieferten Rechnungen an einem PMe_3 -substituierten Modell ähnliche Resultate wie im Falle des Palladiumkomplexes **51a** (siehe Schema 3.2.2.). Charakteristisch ist auch hierbei die verbleibende negative Ladung am zentralen Carben-Kohlenstoffatom ($q_c = -1.28$), die zu einer hohen Nucleophilie des Kohlenstoff-Fragmentes führt und somit die Triebkraft für die Cyclometallierung darstellt. Zudem zeigte die NBO-Analyse keine π -Wechselwirkung zwischen Ruthenium und Kohlenstoff, sondern ein freies Elektronenpaar am zentralen Kohlenstoffatom. Die hohe negative Ladung des Kohlenstoffs, der niedrige Wiberg-Bindungsindex von 0.63 und die fehlende π -Interaktion erlaubten auch hier die Beschreibung von **52-Int** als eine Verbindung mit ylidischem Charakter und nicht als einen Carbenkomplex mit einer $\text{M}=\text{C}$ -Doppelbindung.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tab. 3.2.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Zirkonocen- und des Rutheniumkomplexes **50** und **52**.

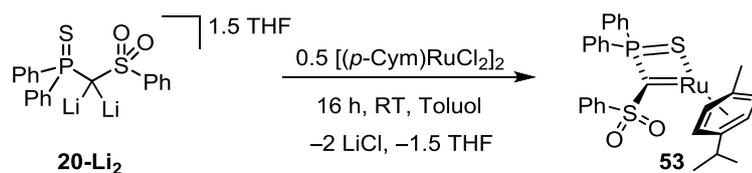
Parameter	Verbindung 50	Verbindung 52
Summenformel	C ₃₃ H ₃₅ O ₃ PS ₂ Zr	C ₅₆ H ₄₇ Cl ₂ O ₂ P ₃ RuS ₂
Formelmasse	665.92 g·mol ⁻¹	1080.94 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2(1)	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Zelldimension	a = 25.4836(10) Å	a = 15.083(5) Å
	b = 10.4001(3) Å	b = 15.828(5) Å
	c = 11.3209() Å	c = 21.542(8) Å
	α = β = γ = 90°	β = 101.909(6)°
Zellvolumen	3000.40(18) Å ³	5032(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
berechnete Dichte	1.474 g·cm ⁻³	1.427 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.592 mm ⁻¹	0.638 mm ⁻¹
F(000)	1376	2216
Kristallgröße	0.45 x 0.41 x 0.35 mm ³	0.24 x 0.05 x 0.05 mm ³
Messbereich Θ	2.12 bis 25.00°	1.38 bis 25.00°
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 30	-17 ≤ h ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	23102	43366
unabhängige Reflexe	5087 (<i>R</i> _{int} = 0.0215)	8836 (<i>R</i> _{int} = 0.0804)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5087/1/381	8836/0/599
Goodness-of-fit on F ²	1.058	1.077
endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0177, <i>wR</i> ₂ = 0.0431	<i>R</i> ₁ = 0.0628, <i>wR</i> ₂ = 0.1729
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0186, <i>wR</i> ₂ = 0.0435	<i>R</i> ₁ = 0.0859, <i>wR</i> ₂ = 0.1877
Restelektronendichte	0.214 und -0.199 e·Å ⁻³	0.797 und -1.338 e·Å ⁻³

Insgesamt spiegelten die elektronischen Strukturen der Zr-, Pd- und Ru-Komplexe **50**, **51a** und **52-Int** basierend auf Methandiid **20-Li₂** deren experimentell beobachtete Instabilität wider. Einen erheblichen Anteil daran konnte dem schlechteren Koordinationsvermögen der Sulfonyl- im Vergleich zu bspw. der Thiophosphoryl-Gruppe zugesprochen werden. Die schwache M–O- Wechselwirkung zeigte sich dabei zum einen im fluktuierenden Verhalten des Sulfonyl-Liganden in Lösung und zum anderen an den geringen Wiberg-Bindungsindizes (WBIs) der M–O- verglichen mit denen der M–S-Bindungen. So ergaben die Rechnungen bspw. für Ru-Komplex **52-Int** WBIs von 0.21 (M–O) und 0.50 (M–S). Bezüglich weiterer Reaktivitäten analoger Übergangsmetallkomplexe mit Methandiid **20-Li₂** könnte das schwache Koordinationsverhalten der Sulfonyl-Gruppe jedoch von großer Bedeutung sein. Durch

Dekoordinationsprozesse könnten so freie Koordinationsstellen am Metall zugänglich gemacht werden, was z.B. für die Aktivierung kleiner Moleküle oder auch in katalytischen Prozessen vorteilhaft sein könnte. In diesem Zusammenhang wäre jedoch auch die Veränderung der Natur der Metall-Kohlenstoffbindung hin zu einer Bindung mit ausgeprägterem Doppelbindungscharakter und stabiler Metall-Ligand-Wechselwirkung erforderlich. Wie bereits erläutert, zeigten die bisher diskutierten Palladium- und Rutheniumkomplexe lediglich eine σ -Wechselwirkung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom mit einem verbleibenden freien Elektronenpaar an letzterem. Als Grund hierfür konnten die späten Übergangsmetallzentren ausgemacht werden, die aufgrund ihres Elektronenreichtums die Metall-Kohlenstoff-Interaktion entsprechend beeinflussen. Zusätzlich erhöhen die Phosphan-Liganden aufgrund ihrer guten σ -Donoreigenschaften die Elektronendichte am Metall. Demnach sollte durch Einführung von Co-Liganden mit schwächeren σ -Donor- und stärkeren π -Akzeptoreigenschaften als die der Phosphane der Aufbau einer doppelbindungsähnlichen M=C-Bindung möglich sein. Dabei schienen Arene wie bspw. *p*-Cymol (*p*-Isopropyltoluol) in der Ruthenium-Vorstufe $[(p\text{-Cym})\text{RuCl}_2]_2$ geeignete Vertreter zu sein. Dies wird im folgenden Kapitel beschrieben.

3.2.4 UMSETZUNG DES METHANDIIDS **20-Li₂** MIT $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ ^d

Bei der Umsetzung einer Lösung des Dianions **20-Li₂** in Toluol mit 0.5 Äquivalenten $[(p\text{-Cym})\text{RuCl}_2]_2$ (*p*-Cym = *p*-Cymol) konnte über Nacht eine violette Reaktionslösung erhalten werden, deren NMR-spektroskopische Untersuchung auf die selektive Bildung einer neuen Spezies schließen ließ. Hierbei zeigte das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes eine vollständige Umsetzung des Methandiids ($\delta_P = 26.4$ ppm) zu einer neuen Verbindung mit einem tieffeldverschobeneren Signal bei $\delta_P = 66.6$ ppm. Nach Abtrennung des bei der Reaktion entstandenen Lithiumchlorids konnte **53** in Form eines violetten Feststoffes in guten Ausbeuten von 86% erhalten werden (Schema 3.2.4.).



Schema 3.2.4. Synthese des Ruthenium-Carbenkomplexes **53**.

^d Reproduced with permission from: J. Becker, T. Modl, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11295–11299. Copyright 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes zeigte im Hochfeld-Bereich ($\delta_{\text{H}} \sim 1.00$ bis 2.40 ppm) die Signale der aliphatischen Protonen des Cymol-Substituenten. Die aromatischen Protonen des Arens konnten – in Abhängigkeit des Lösemittels – als Pseudo-Quartett (C_6D_6) oder zwei Dubletts (CD_2Cl_2) detektiert werden. Die Protonen der Phenyl-Substituenten erschienen, wie erwartet, im aromatischen Bereich ($\delta_{\text{H}} \sim 6.80$ – 8.10 ppm), wobei die *ortho*-Wasserstoffatome der PPh_2 -Gruppe aufgrund ihrer chemischen Äquivalenz ein Signal ergaben. Dies deutete auf das Fehlen eines Stereozentrums und somit auf die Planarität des vorherigen Methandiid-Kohlenstoffatoms hin. Erwähnenswert ist hierbei auch, dass das ^1H -NMR-Spektrum des Rutheniumkomplexes **53** kein weiteres Dublett mit einer Intensität von eins bezogen auf die restlichen Protonen zeigte. Eine Protonierung des zentralen Kohlenstoffatoms konnte somit ausgeschlossen werden. Ferner konnte im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein tieffeldverschobenes Dublett bei 140.0 ppm (C_6D_6) bzw. 145.0 ppm (CD_2Cl_2) mit einer $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von etwa 30.0 Hz detektiert werden, welches dem Carben-Kohlenstoffatom zugeordnet werden konnte. Damit liegt das ^{13}C -NMR-Signal des Carben-Kohlenstoffatoms in **53** in einem tieffeldverschobeneren Bereich als diejenigen ^{13}C -NMR-Signale anderer Methandiid-basierter Carbenkomplexe,^[9e] im Vergleich mit anderen Ruthenium-Carbenkomplexen jedoch in einem zu hohen Feld verschobenen Bereich (220 – 320 ppm).^[47] Allein die NMR-spektroskopischen Daten gaben somit erste Hinweise darauf, dass im Falle der oben gezeigten Umsetzung (siehe Schema 3.2.4.) ein Komplex mit deutlichem $\text{M}=\text{C}$ -Doppelbindungscharakter synthetisiert wurde. Einen weiteren Hinweis lieferte die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung. Dazu konnten tiefviolette Kristalle von **53** aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -30 °C gewonnen werden (Abb. 3.2.6.).

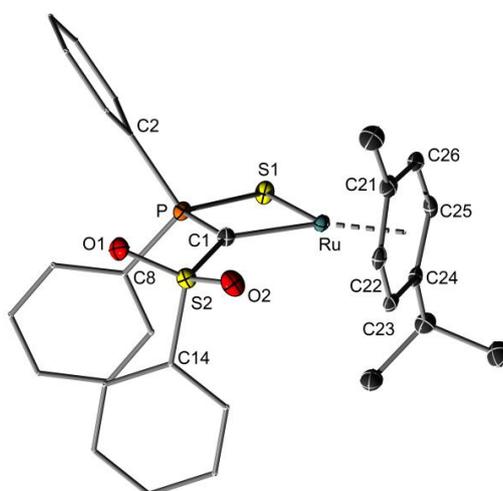


Abb. 3.2.6. Molekülstruktur von Ruthenium-Carbenkomplex **53** im Festkörper (Wasserstoffatome und das Toluol-Solvenzmolekül wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru–C1 1.965(2), Ru–S1 2.4441(5), S1–P 2.0312(7), S2–O2 1.454(1), S2–O1 1.460(1), S2–C1 1.717(2), S2–C14 1.784(2), P–C1 1.739(2), P–C8 1.815(2), P–C2 1.815(2); C1–Ru–S1 79.79(6), S2–C1–P 122.8(1), S2–C1–Ru 133.9(1), P–C1–Ru 102.27(9).

Komplex **53** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Methandiid koordiniert als zweizähniger Ligand über das zentrale Kohlenstoff- und das Schwefelatom der Thiophosphoryl-Einheit. Aufgrund der bereits vorhandenen 18 VE am Metall ist im Gegensatz zum Zirkoniumkomplex **50** eine Koordination der Sulfonyl-Gruppe nicht nötig. Mithilfe der erhaltenen Daten wird ersichtlich, dass das vorherige Methandiid-Kohlenstoffatom (C1) eine planare Koordinationsumgebung aufweist [Winkelsumme: $358.9(1)^\circ$], was den Erwartungen für ein Carben-Kohlenstoffatom entspricht. Zudem ist die Ru–C1-Bindung mit $1.965(2)$ Å kürzer als der Ru–C-Abstand im cyclometallierten Komplex **52** [$2.191(6)$ Å] und in bekannten Ru-NHC-Komplexen, aber länger als in Ru-Alkylidenkomplexen.^[48] Dennoch gaben der recht kurze M–C-Abstand und die Planarität des Kohlenstoffatoms einen weiteren Hinweis auf eine Ru=C-Doppelbindung. Bei der Betrachtung der Bindungslängen im Ligand-Rückgrat fiel zudem eine Verlängerung der C1–P- und C1–S2-Bindungen verglichen mit jenen im Dianion **20-Li₂** und Zirkonocenkomplex **50** auf (Tab. 3.2.5), die auf reduzierte elektrostatische Wechselwirkungen im PCS-System zurückgeführt werden konnten. Die schwächeren Interaktionen innerhalb des Ligand-Gerüsts ließen sich durch verminderte Ladungen am zentralen Kohlenstoffatom erklären. Folglich konnte von einem ausgeprägten Ladungstransfer vom Methandiid zum Rutheniumatom ausgegangen und somit von einer Ru=C-Bindung mit Doppelbindungscharakter gesprochen werden. Die Befunde der NMR-Studien und Röntgenstrukturanalyse konnten außerdem durch die aus DFT-Rechnungen erhaltene elektronische Struktur (Abb. 3.2.7.) unterstützt werden. Anhand der natürlichen Ladungen ist zu erkennen, dass der Cymolkomplex **53** eine vergleichsweise deutlich geringere negative Ladung am Carben-Kohlenstoffatom mit $q_C = -0.93$ trägt als das Phosphan-Analogon **52-Int** ($q_C = -1.31$). Dies spiegelt den weitaus schwächeren nukleophilen Charakter des Kohlenstoffatoms und somit die höhere Stabilität in **53** wider. Außerdem ist der Wiberg-Bindungsindex der Ru–C-Bindung in **53** höher (WBI = 1.03) als jener in **52-Int** (WBI = 0.38). Mit einem Wert von 1.03 ist dieser zwar kleiner als jener einer „echten“ Doppelbindung wie bspw. in Ethen (WBI = 2.04) oder in einem aromatischen System wie bspw. Benzol (WBI = 1.44), dennoch vergleichbar mit den WBI's in anderen Schrock-artigen Carbenen.^[9e,49] Weiterhin zeigte die NBO-Analyse sowohl eine σ - als auch π -Wechselwirkung für die Ru–C-Bindung, die nahezu gleichmäßig über beide Zentren verteilt und nur leicht zum Carben-Kohlenstoffatom polarisiert sind (siehe Abb. 3.2.7.). Schlussfolgernd erlaubte also die Kombination der erhaltenen Daten aus der Molekül- und der elektronischen Struktur die

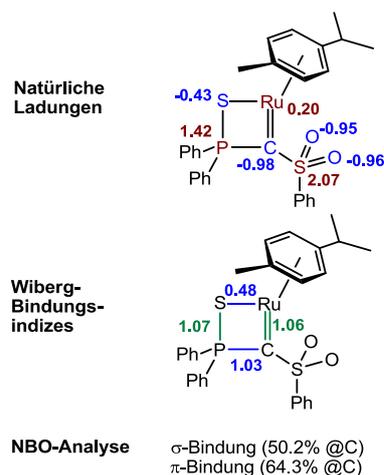


Abb. 3.2.7. Elektronische Struktur von **53**.

Beschreibung von **53** als einen Komplex mit einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung als zentrales Strukturmotiv.

Aufbauend auf den gefundenen Ergebnissen ergab sich die Frage nach der Reaktivität der Doppelbindung und der Metall-Ligand-Wechselwirkung. Um dieser Frage auf den Grund zu gehen wurde **53** in einer ersten Reaktivitätsstudie mit einer etherischen HCl-Lösung versetzt (Abb. 3.2.8., links). Nach beendeter Zugabe konnte innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von violett nach dunkelrot beobachtet und der entstandene Chlorokomplex **54** in guten Ausbeuten von 89% als roter, kristalliner Feststoff isoliert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum äußerte sich die Bildung von **54** in einer Hochfeldverschiebung des Signals von $\delta_{\text{P}} = 67.1$ ppm (**53**) auf $\delta_{\text{P}} = 77.2$ ppm (CD_2Cl_2), während im ^1H -NMR-Spektrum das PCHS-Brückenproton als charakteristisches Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 3.94$ ppm mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 4.47 Hz detektiert werden konnte. Die Molekülstruktur von **54** ist in Abb. 3.2.8 dargestellt und bestätigt die aus quantenchemischen Rechnungen hervorgehenden Erwartungen bezüglich der Reaktivität von **53** als nukleophilen Carbenkomplex. Dementsprechend verlief die Spaltung von Chlorwasserstoff unter Protonierung des nukleophilen Carben-Kohlenstoffatoms. Die Änderung der Metall-Kohlenstoffdoppel- zu einer -einfachbindung äußerte sich in der Verlängerung der Ru–C-Bindung von 1.965(2) Å in **53** auf 2.213(4) Å in **54**. Zwar stellt das Brechen der H–Cl-Bindung keine große Herausforderung dar, jedoch spiegelt die selektive Umsetzung die Stabilität der Ligand-Metall-Interaktion wieder. Sowohl der Zirkonium- als auch der Palladium-Carbenkomplex **50** und **51a** reagierten bei gleichen Bedingungen unter völliger Abspaltung des Liganden **20**. Erwähnenswerterweise ließ sich hier der Chlorokomplex **54** durch Zusatz einer Base wie Kalium-*tert*-Butanolat (KOtBu) oder Kaliumhexamethyldisilazan (KHMDs) wieder quantitativ in Carbenkomplex **53** überführen.

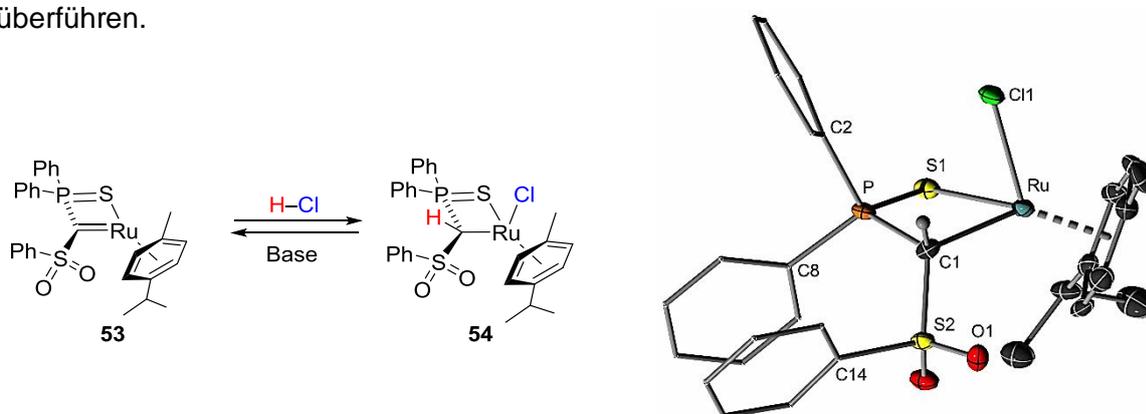


Abb. 3.2.8. Aktivierung von Chlorwasserstoff mit **53** (links); Molekülstruktur des resultierenden Aktivierungsproduktes **54** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–C1 2.213(4), Ru–Cl 2.4385(9), S2–C1 1.756(4), P–C1 1.794(4), S1–P 2.0038(13), S2–O2 1.440(3), S2–O1 1.444(3), C1–Ru–Cl 85.20(10), S2–C1–P 117.4(2).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tab. 3.2.3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** und des Chlorokomplexes **54**.

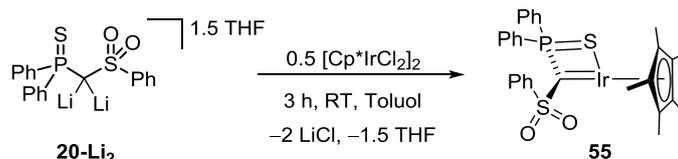
Parameter	Verbindung 53	Verbindung 54
Summenformel	C ₃₆ H ₃₇ O ₂ PRuS ₂	C ₃₅ H ₃₆ ClO ₂ PRuS ₂
Formelmasse	697.82 g·mol ⁻¹	720.25 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/n	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension	a = 10.1990(11) Å	a = 11.1627(5) Å
	b = 13.0610(13) Å	b = 12.0559(6) Å
	c = 23.982(3) Å	c = 12.7248(6) Å
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90.127(2)^\circ$
	$\beta = 91.541(3)^\circ$	$\beta = 101.955(2)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 104.9310(10)^\circ$
Zellvolumen	3193.5(6) Å ³	1589.98(13) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2
berechnete Dichte	1.451 g·cm ⁻³	1.504 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.703 mm ⁻¹	0.790 mm ⁻¹
F(000)	1440	740
Kristallgröße	0.39 x 0.30 x 0.03 mm ³	0.31 x 0.11 x 0.09 mm ³
Messbereich Θ	2.15 bis 25.00°	2.22 bis 25.00°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12	-13 ≤ h ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	44418	19240
unabhängige Reflexe	5626 ($R_{\text{int}} = 0.0328$)	5590 ($R_{\text{int}} = 0.0302$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5626/96/436	5590/12/386
Goodness-of-fit on F ²	1.030	1.066
endgültige R-Werte [$ I > 2\sigma(I) $]	$R_1 = 0.0222$, $wR_2 = 0.0516$	$R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.0874$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0270$, $wR_2 = 0.0538$	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.0901$
Restelektronendichte	0.732 und -0.527 e·Å ⁻³	2.499 und -1.297 e·Å ⁻³

Um die Eigenschaften der M=C-Doppelbindung hinsichtlich der elektronischen Struktur und der Reaktivität mit einem ähnlichen auf Methandiid **20-Li₂** basierendem System vergleichen zu können, wurde die Synthese eines weiteren Carbenkomplexes mit dem Sulfonyl-substituierten Liganden **20-Li₂** angestrebt. Interessant schien dabei die Isolierung eines Komplexes mit einem späten Übergangsmetall der Gruppe 9, da solche Methandiid-basierte Vertreter bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurden. In diesem Zusammenhang fiel die Wahl auf das Übergangsmetall Iridium, wobei als

geeignete Vorstufe der dimere Iridiumkomplex $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -Pentamethylcyclopentadienyl) gewählt wurde.

3.2.5 EIN METHANDIID-BASIERTER IRIDIUM-CARBENKOMPLEX

In gleicher Vorgehensweise zu der zuvor beschriebenen Synthese des Rutheniumkomplexes **53** konnte ein analoges Iridium-System hergestellt werden (Schema 3.2.4.). Die Umsetzung von 0.5 Äquivalenten $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ mit einem Äquivalent des Dianions **20-Li₂** lieferte so in einer Salzmetathesereaktion Iridium-Carbenkomplex **55** als intensiv dunkelroten Feststoff in guten Ausbeuten von 79%.



Schema 3.2.4. Synthese des Iridium-Carbenkomplexes **55**.

Neben der erfolgreichen Isolierung von **55** in guten Ausbeuten konnte der Komplex zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **55** zeigte ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 76.1$ ppm (C_6D_6). Durch Koordination des Ligandensystems erfährt damit der Phosphor-Kern in **55** verglichen mit dem im Dianion **20-Li₂** ($\delta_{\text{P}} = 26.6$ ppm, C_6D_6) eine Tieffeldverschiebung. Zudem ließen auch hier sowohl das ^1H - als auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennen, dass eine Protonierung des PCS-Atoms ausgeschlossen und somit von einer erfolgreichen Synthese eines Carbenkomplexes gesprochen werden konnte. Das zentrale Carben-Kohlenstoffatom tritt hierbei bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 107.5$ ppm (C_6D_6) bzw. 103.5 ppm (CD_2Cl_2) in Resonanz und spaltet aufgrund der Kopplung mit dem Phosphor-Kern zu einem Dublett ($^1J_{\text{PC}} = 39.6$ Hz / C_6D_6 bzw. 40.4 Hz / CD_2Cl_2) auf. Zwar erscheint das Dublett bei höherem Feld als beim Ruthenium-Analogen **53**, jedoch erfolgte durchaus eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zu anderen Methandiid-basierten Carbenkomplexen.^[9e]

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung konnten dunkelrote Kristalle von **55** erhalten werden, die eine Bestimmung der Struktur im Festkörper erlaubten (Abb. 3.2.9.). Komplex **55** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Auch hier wird das Metallzentrum lediglich vom Schwefelatom der Thiophosphoryl-Gruppe und vom Methandiid-Kohlenstoffatom koordiniert. Die ausbleibende Koordination der Sulfonyl-Einheit an das Iridiumatom ist auf dessen stabile 18-VE-Konfiguration zurückzuführen. Aufgrund der

Winkelsumme von $358.8(2)^\circ$ konnte dem zentralen Kohlenstoffatom eine planare Koordinationsumgebung zugesprochen werden, was den Erwartungen für ein Carben-Kohlenstoffatom gerecht wird. Der Ir–C-Abstand von $1.963(3) \text{ \AA}$ ist dabei vergleichbar mit literaturbekannten Ir=C-Doppelbindungsängen.^[50]

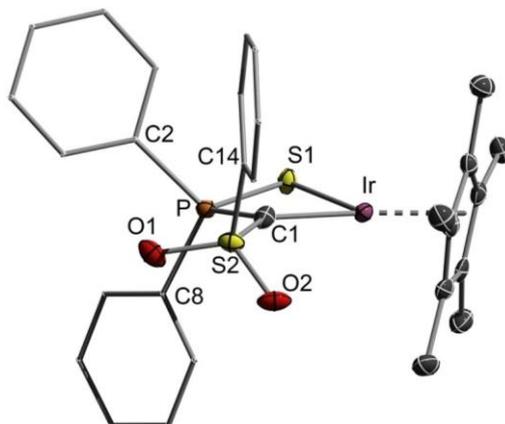


Abb. 3.2.9. Molekülstruktur von Iridium-Carbenkomplex **55** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir–C1 $1.963(3)$, Ir–S1 $2.3876(9)$, S1–P $2.041(1)$, S2–O1 $1.448(3)$, S2–O2 $1.449(3)$, S2–C1 $1.703(4)$, P–C1 $1.725(4)$; S2–C1–P $120.5(2)$, S2–C1–Ir $134.8(2)$, P–C1–Ir $103.5(2)$.

Tab. 3.2.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Iridium-Carbenkomplexes **55**.

Parameter	Verbindung 55
Summenformel	$C_{29}H_{30}IrO_2PS_2$
Formelmasse	$697.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	$100(2) \text{ K}$
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 11.6576(5) \text{ \AA}$
	$b = 13.1445(6) \text{ \AA}$
	$c = 17.7758(8) \text{ \AA}$
	$\beta = 103.5100(10)^\circ$
Zellvolumen	$2648.5(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$
berechnete Dichte	$1.750 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	5.285 mm^{-1}
F(000)	1376
Kristallgröße	$0.16 \times 0.09 \times 0.03 \text{ mm}^3$
Messbereich Θ	$1.95 \text{ bis } 25.00^\circ$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$
Anzahl gemessener Reflexe	19854

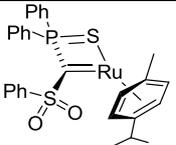
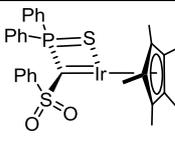
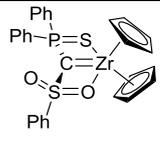
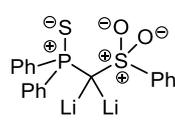
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

unabhängige Reflexe	4652 ($R_{int} = 0.0216$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	4652/0/321
Goodness-of-fit on F^2	1.049
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0207$, $wR_2 = 0.0514$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0248$, $wR_2 = 0.0539$
Restelektronendichte	1.396 und $-0.768 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Innerhalb des PCS-Rückgrates ließen sich Bindungslängen beobachten, die zum einen vergleichbar mit jenen im analogen Ruthenium-Carbenkomplex **53** und zum anderen länger als jene im Methandiid **20-Li₂** sind, was auch hier auf schwächere elektrostatische Wechselwirkungen im Ligandsystem zurückzuführen ist und für eine ausgeprägte Übertragung der Methandiidelektronen zum Iridiumatom spricht. Zum besseren Vergleich sind die Bindungslängen in Tabelle 3.2.5. gegenübergestellt.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuteten somit auf einen deutlichen M=C-Doppelbindungscharakter in **55** hin. Dies konnte außerdem durch DFT-Studien bestätigt werden. Insbesondere die NBO-Analyse zeigte sowohl eine deutliche σ - als auch π -Wechselwirkung zwischen Iridium- und Carben-Kohlenstoffatom, die - verglichen mit dem analogen Ruthenium-System **53** - eine etwas stärkere Polarisierung in Richtung des Kohlenstoffatoms aufwies (**53**: 71% bzw. 66% vs. **55**: 50% bzw. 64%). Dies erklärt eine stärker ausgeprägte negative Ladung am Carben-Kohlenstoffatom von $q_c = -1.20$ als im Ruthenium-Analogen **53** ($q_c = -0.98$) und deutet zudem auf einen nukleophileren Charakter des C1-Atoms hin. Anhand der NBO-Analyse ließ sich erkennen, dass die Wechselwirkung, die zur Ausbildung der Ir=C-Bindung erforderlich ist, fast gleichermaßen von beiden Bindungspartnern ausgeht. Zusammenfassend erlaubte also auch hier die Kombination der NMR-spektroskopischen, röntgenstrukturanalytischen und theoretischen Befunde die Beschreibung der Methandiid-basierten Iridium-Spezies **55** als einen Carbenkomplex mit M=C-Doppelbindungscharakter.

Tab. 3.2.5. Vergleich der Bindungslängen im PCS-Rückgrat in **20-Li₂** mit dessen Carbenkomplexen.

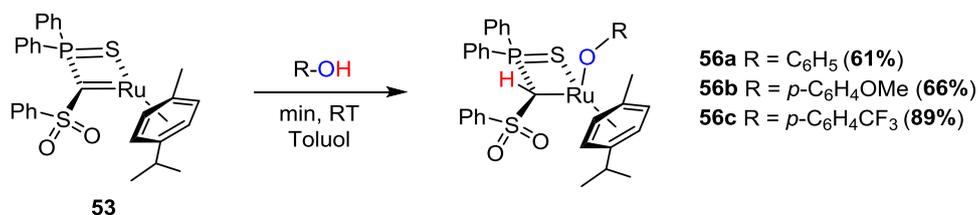
				
M-C [Å]	1.965(2)	1.963(3)	2.242(2)	-
C1-S2 [Å]	1.717(2)	1.703(4)	1.609(2)	1.613(3)
C1-P [Å]	1.739(2)	1.725(4)	1.673(2)	1.710(3)

Aufbauend auf ersten Reaktivitätsstudien des Ru=C-Fragments in **53** gegenüber Chlorwasserstoff lag die Frage nach der Reaktivität der Doppelbindung gegenüber weiteren polaren als auch unpolaren Bindungen nahe. Um die M=C-Doppelbindung in Ruthenium- gegenüber der in Iridium-Carbenkomplex bezüglich ihrer chemischen Natur und Reaktivität vergleichen zu können, wurden in beiden Fällen Reaktivitätsstudien durchgeführt. Dabei lag der Fokus auf E-H-Bindungsaktivierungen unter Einbezug der M=C-Doppelbindung. In den folgenden Kapiteln werden die untersuchten Aktivierungsreaktionen der Bindungen in verschiedenen Substraten mit den jeweiligen Carbenkomplexen vorgestellt.

3.3 BINDUNGSAKTIVIERUNG VON POLAREN E-H-BINDUNGEN MIT DEN CARBEN-KOMPLEXEN **53** UND **55**

3.3.1 AKTIVIERUNG VON O-H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX **53**

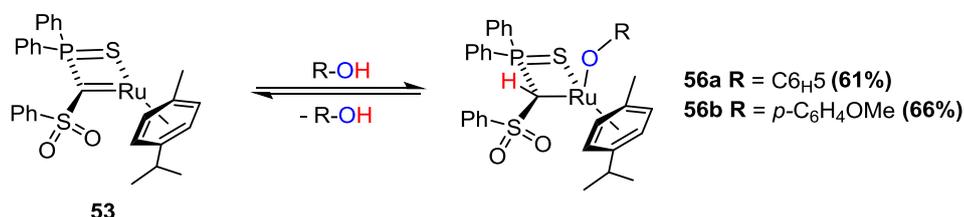
Zunächst wurde die Reaktivität des Ru-Carbenkomplexes **53** am Beispiel von O-H-Bindungsaktivierungen sowohl in Phenol als auch in elektronenreichen und -armen aromatischen Alkoholen untersucht (Schema 3.3.1.). Dabei entstanden in allen drei Fällen selektiv die entsprechenden Alkoholatokomplexe **56a-56c**, die über eine 1,2-Addition entlang der Ru=C-Bindung gebildet wurden. Aufgrund des leicht nukleophilen Charakters des Carben-Kohlenstoffatoms in **53** wurde das Ligand-Rückgrat am zentralen Kohlenstoffatom unter Ausbildung einer PCHS-Einheit protoniert, während der nukleophile Alkoholato-Rest erwartungsgemäß auf das elektrophile Ruthenium-Zentrum übertragen wurde. Die Umsetzungen verliefen dabei sehr schnell, was sich in einem raschen Farbumschlag der tiefvioletten Carbenkomplex-Lösung in Toluol nach intensiv rot bemerkbar machte. Die erfolgreiche Synthese der Verbindungen **56a-56c** ließ sich außerdem eindeutig NMR-spektroskopisch nachweisen: im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ließ sich diesbezüglich jeweils ein tieffeldverschobeneres Signal [$\delta_{\text{P}}(\mathbf{56a}) = 74.7$, $\delta_{\text{P}}(\mathbf{56b}) = 74.4$, $\delta_{\text{P}}(\mathbf{56c}) = 75.5$ ppm] im Vergleich zum Carbenkomplex ($\delta_{\text{P}} = 67.1$ ppm) detektieren. Wesentlich aussagekräftiger waren hier allerdings die ^1H -NMR-Spektren, in denen das PCHS-Brückenproton als Dublett bei etwa 4 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 2\text{-}3$ Hz) eindeutig als neu auftretendes Signal nachgewiesen werden konnte. Aufgrund des Chiralitätszentrums am vorherigen Carben-Kohlenstoffatom konnten außerdem je zwei Multipletts für die diastereotopen *ortho*-Wasserstoffatome der PPh₂-Gruppen detektiert werden.



Schema 3.3.1. Aktivierung der O–H-Bindung in aromatischen Alkoholen zu den Komplexen **56a-56c**.

Neben der Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik konnten die Molekülstrukturen der drei Verbindungen im Festkörper röntgenstrukturanalytisch bestimmt werden. Geeignete Kristalle konnten aus gesättigten Toluol-Lösungen der Komplexe bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden. Die Kristalldaten sind in Tabelle 3.3.1. zusammengefasst, die Molekülstrukturen im Festkörper in Abbildung 3.3.1. dargestellt. Die Molekülstrukturen ließen eindeutig eine *cis*-Addition des entsprechenden Alkohols auf die vormalige Ru=C-Bindung erkennen. Dadurch kommt es zu einer Änderung von der planaren zu einer pyramidalen Koordinationsumgebung des zentralen Kohlenstoffatoms. Außerdem findet eine Verlängerung des Ru–C1-Abstandes von 1.965(2) Å im Carbenkomplex **53** zu ca. 2.20 Å in den Alkoholatokomplexen **56a-56b** statt. Dieser Befund ist in Einklang mit einer Änderung der Metall-Kohlenstoffdoppel- zu einer Metall-Kohlenstoffeinfachbindung.

Die Additionsprodukte **56a-56c** erwiesen sich als äußerst stabil im Festkörper und deuteten auch gegenüber Luft und Feuchtigkeit keine merklichen Zersetzungsprozesse an. Interessanterweise konnte jedoch für die Derivate **56a** und **56b** in Lösung ein reversibles Reaktionsverhalten beobachtet werden. Bereits bei Raumtemperatur zeigten die Verbindungen einen Gleichgewichtsprozess zwischen dem entsprechenden Alkoholato- und Carbenkomplex und „freiem“ Phenol bzw. Methoxyphenol (Schema 3.3.2.), was eine Isolierung erheblich erschwerte. Darauf basierend ließ sich auch deren geringere Ausbeute (**56a**: 61%, **56b**: 66%) verglichen mit der des elektronenärmeren Vertreters **56c** (89%) erklären, wobei auch für erstere die Reaktionen hoch selektiv verliefen. Insgesamt muss hierbei hervorgehoben werden, dass der reversible Prozess der O–H-Bindungsaktivierung mit Ruthenium-Carbenkomplex **53** das erste Beispiel einer Gleichgewichtsreaktion unter Beteiligung eines Methandiid-Liganden darstellt. Dies untermauert die außerordentliche Stabilität von Carbenkomplex **53** im Vergleich mit verwandten Systemen.



Schema 3.3.2. Darstellung des reversiblen Reaktionsprozesses der Verbindungen **56a** und **56b**.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

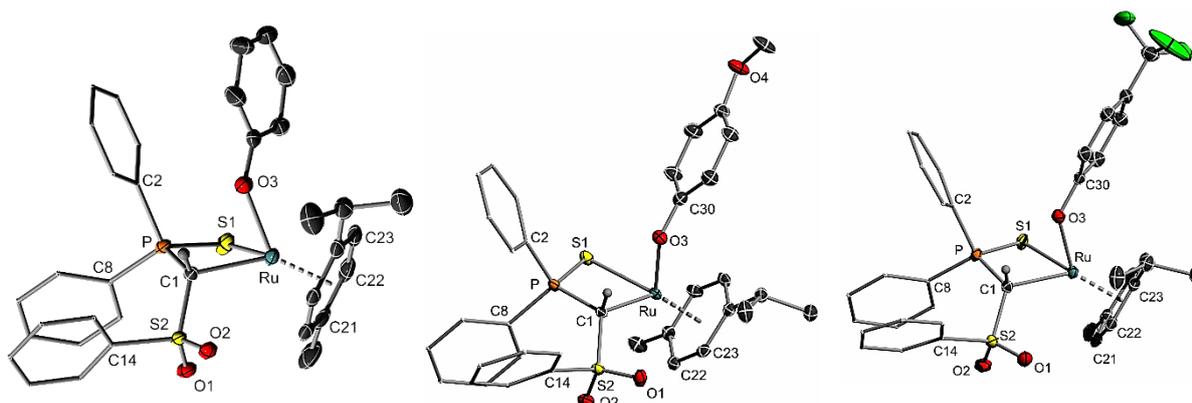


Abb. 3.3.1. Molekülstrukturen der Additionsprodukte **56a**, **56b** und **56c** im Festkörper (Wasserstoffatome der Phenylgruppen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **56a**: Ru–C25 2.177(4), Ru–C26 2.187(4), Ru–C23 2.192(4), Ru–C22 2.193(4), Ru–C24 2.198(4), Ru–C21 2.207(4), Ru–C1 2.201(3), Ru–S1 2.4501(11), Ru–O3 2.098(3), S2–C1 1.739(4), P–C1 1.788(4), S1–P 1.9997(13), S2–O1 1.444(3), S2–O2 1.445(3); S2–C1–P 118.5(2), P–C1–Ru 94.45(15), O3–Ru–C1 76.65(12). **56b**: C1–S2 1.751(3), C1–P 1.801(3), C1–Ru 2.204(3), O1–S2 1.449(2), O2–S2 1.443(2), O3–Ru 2.124(2), P–S1 1.9976(10), Ru–S1 2.4459(8); S2–C1–P 122.17(16), S2–C1–Ru 119.67(15), P–C1–Ru 95.22(12). **56c**: C1–S2 1.749(2), C1–P 1.797(2), C1–Ru 2.196(2), O1–S2 1.4408(16), O2–S2 1.4429(16), O3–Ru 2.1092(14), P–S1 2.0003(7), Ru–S1 2.4510(5), S2–C1–P 120.29(12), S2–C1–Ru 119.8(1), P–C1–Ru 94.8(1).

Tab. 3.3.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Rutheniumkomplexe **56a-56c**.

Parameter	Verbindung 56a	Verbindung 56b	Verbindung 56c
Summenformel	C ₃₅ H ₃₅ O ₃ PRuS ₂ ·0.5 Toluol	C ₃₆ H ₃₇ O ₄ PRuS ₂	C ₃₆ H ₃₄ F ₃ O ₃ PRuS ₂
Formelmasse	745.86 g·mol ⁻¹	1459.63 g·mol ⁻¹	767.79 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
	a = 10.8833(13) Å	a = 10.1119(17) Å	a = 9.7150(4) Å
	b = 24.294(3) Å	b = 12.265(2) Å	b = 13.5279(6) Å
Zelldimension	c = 13.4823(16) Å	c = 13.133(2) Å	c = 14.5576(8) Å
	α = 90°	α = 97.942(6)°	α = 117.6090(10)°
	β = 106.893(3)°	β = 96.127(5)°	β = 95.463(2)°
	γ = 90°	γ = 92.149(5)	γ = 95.3260(10)
Zellvolumen	3410.9(7) Å ³	1601.7(4) Å ³	1667.19(14) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2	Z = 2
berechnete Dichte	1.452 g·cm ⁻³	1.513 g·cm ⁻³	1.529 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.666 mm ⁻¹	0.709 mm ⁻¹	0.696 mm ⁻¹
F(000)	1540	752	784
Kristallgröße	0.30 x 0.13 x 0.03 mm ³	0.15 x 0.13 x 0.13 mm ³	0.15 x 0.14 x 0.13 mm ³
Messbereich Θ	1.79 bis 25.00°	1.58 bis 26.44°	1.60 bis 26.38°

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
Anzahl gemessener Reflexe	53809	21517	20900
unabhängige Reflexe	5997 ($R_{\text{int}} = 0.0419$)	6574 ($R_{\text{int}} = 0.0366$)	6801 ($R_{\text{int}} = 0.0240$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	5997/114/482	6574/0/401	6801/0/418
Goodness-of-fit on F^2	1.099	1.139	1.046
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0428$, $wR_2 = 0.1216$	$R_1 = 0.0302$, $wR_2 = 0.0824$	$R_1 = 0.0279$, $wR_2 = 0.0717$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0480$, $wR_2 = 0.1265$	$R_1 = 0.0392$, $wR_2 = 0.1044$	$R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0749$
Restelektronendichte	1.170 und $-0.769 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.997 und $-0.574 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.200 und $-0.699 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Um den Gleichgewichtsprozess genauer zu untersuchen, wurden anhand der *p*-Methoxyphenyl-substituierten Verbindung **56b** VT-NMR-Studien durchgeführt. Die Experimente zeigten deutlich die Temperaturabhängigkeit der O–H-Bindungsaktivierung. Durch Abkühlen der Lösung auf bis zu $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte das Gleichgewicht nahezu vollständig auf die Seite des Alkoholatokomplexes **56b** verschoben werden. Bei höheren Temperaturen hingegen kam es aufgrund von entropischen Begünstigungen zunehmend zur Bildung des Carbenkomplexes **53** und *p*-Methoxyphenol. Abbildung 3.3.2. zeigt diese Reversibilität anhand der jeweiligen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

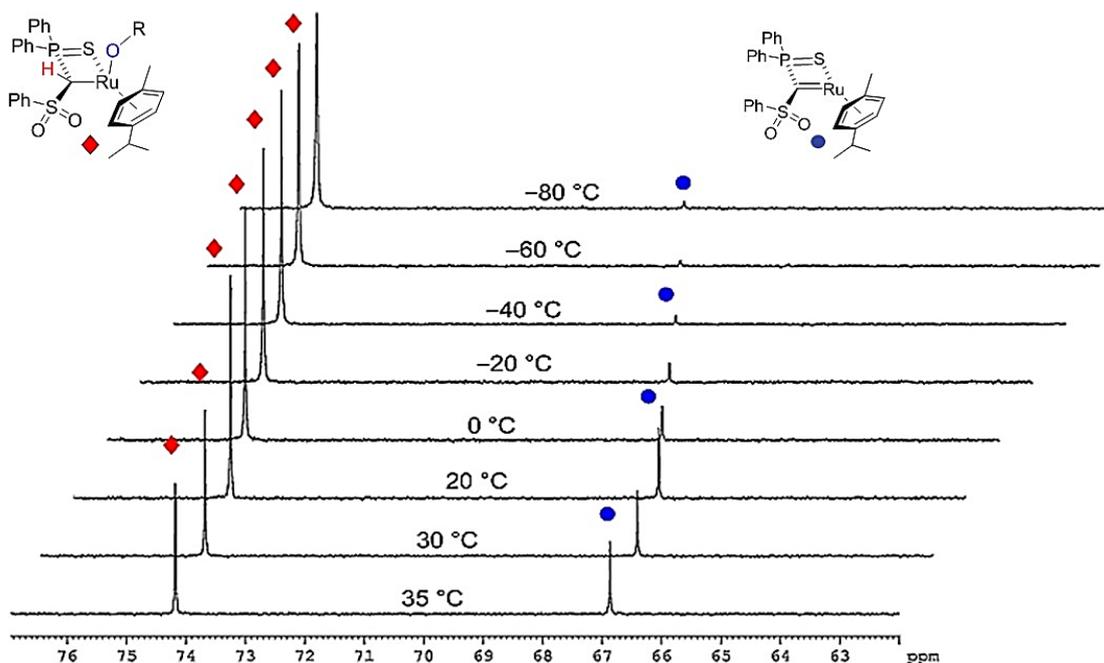


Abb. 3.3.2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zwischen 35 und $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ für das Gleichgewicht zwischen Carbenkomplex **53** und dem Aktivierungsprodukt **56b**.

Diese Reversibilität konnte außerdem durch DFT-Studien bestätigt werden (Abb. 3.3.3.). Basierend auf der Phenol-Addition ergaben diese stark entropieabhängige Energien. Die Bildung des Phenolatokomplexes **56a** ist zwar exotherm ($\Delta H = -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), allerdings mit

$\Delta G = 7.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ leicht endergonisch (siehe Abb. 3.3.3.). Die Reaktionsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H^\ddagger = 39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist ausreichend niedrig, um bereits bei tiefen Temperaturen überschritten zu werden.

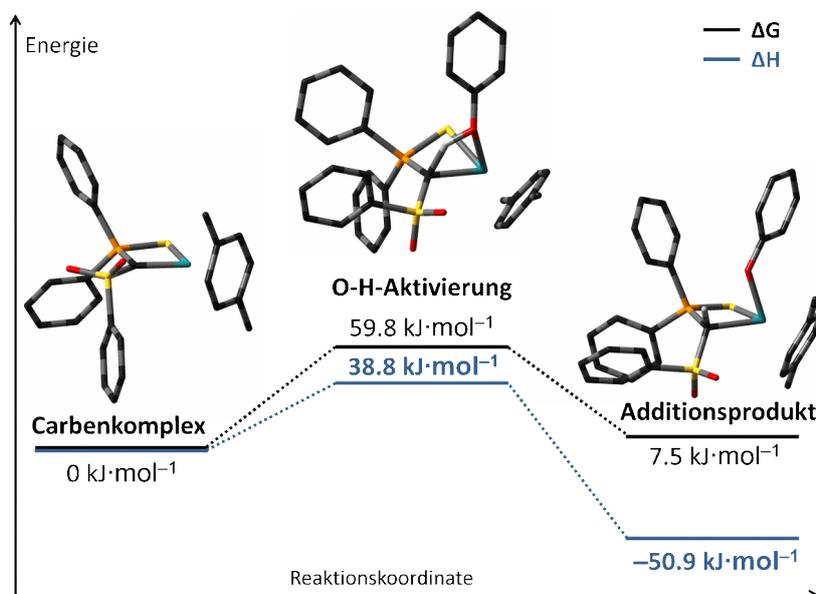
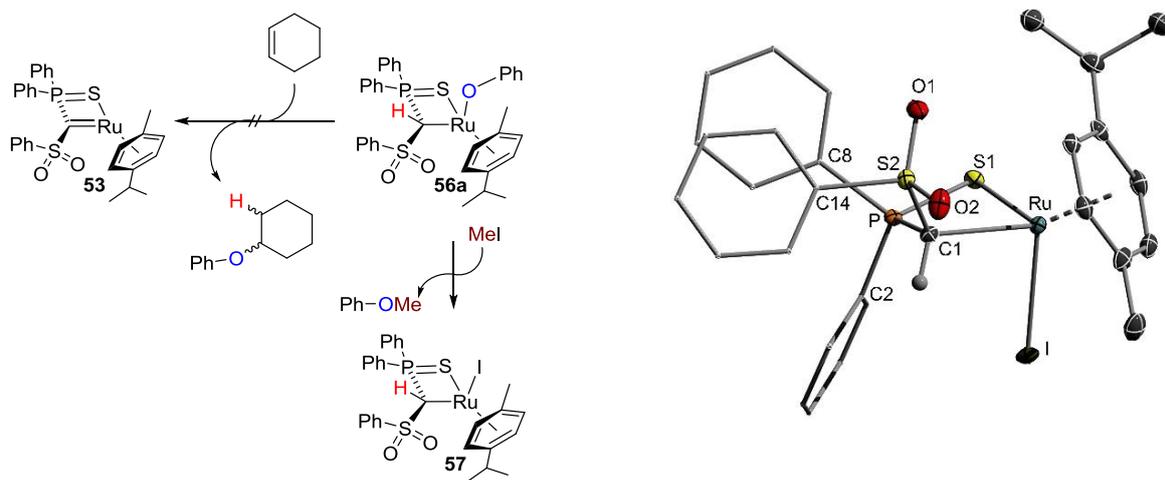


Abb. 3.3.3. Reaktionsprofil der O–H-Aktivierung in Phenol mit Ruthenium-Carbenkomplex **53** [B3LYP/6-311+g(d,p)/LANL2TZ(f)].

Aufbauend auf den Erkenntnissen der VT-NMR-Studien und den quantenchemischen Rechnungen sollten Transferreaktionen der Alkoholate auf Olefine wie bspw. Cyclohexen prinzipiell möglich sein (Schema 3.3.3., linke Seite). Erste Versuche konnten diese Hypothese jedoch nicht bestätigen, weitere Untersuchungen und Optimierungsansätze müssen hierbei noch durchgeführt werden. Dass eine Übertragung der Alkoholat-Funktion dennoch realisierbar ist, zeigte die Umsetzung des Phenol-Adduktes **56a** mit Methyljodid bei Temperaturen zwischen 40 bis 60 °C (Schema 3.3.3., unten). NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umsetzung zeigten einen hochselektiven Reaktionsverlauf. Dabei konnte neben der Bildung von Anisol auch die des Iodokomplexes **57** beobachtet werden, der zudem in einer Ausbeute von 72% isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Die NMR-spektroskopischen Daten sind hierbei analog zum Chlorokomplex **54**, der durch Umsetzung des Carbenkomplexes **53** mit Salzsäure erhalten wurde. Die Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur im Festkörper lagen zudem im erwarteten Bereich.

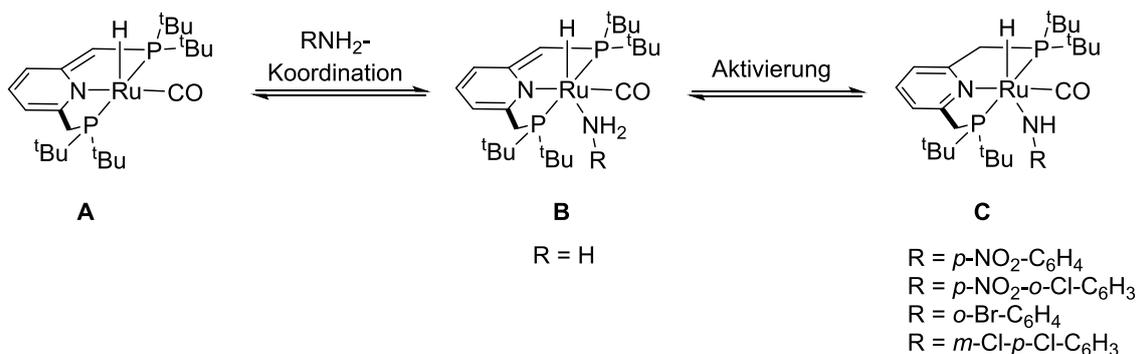


Schema 3.3.3. (links) Beispiele für Transferreaktionen mit **56a**; (rechts) Molekülstruktur des Iodokomplexes **57** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons und das Benzol-Solvenz-molekül wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–C1 2.228(2), Ru–I 2.7477(3), S2–C1 1.758(2), P–C1 1.797(2), S1–P 2.0040(9), S2–O2 1.447(2), S2–O1 1.444(2), C1–Ru–I 87.88(6), S2–C1–P 117.26(13).

3.3.2 AKTIVIERUNG VON N–H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX **53**

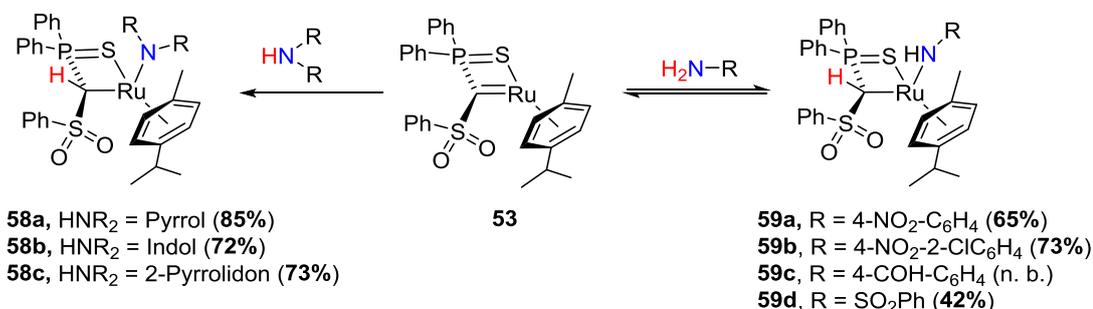
Nachdem bereits das nicht-unschuldige Verhalten des Methandiids in **53** in der Aktivierung von O–H-Bindungen in verschiedenen aromatischen Alkoholen unter Beweis gestellt werden konnte, wurde die beobachtete Reaktivität auf weitere Substrate mit polaren E–H-Bindungen, in denen das Wasserstoffatom protischer Natur ist, übertragen. Interessant schien diesbezüglich die Reaktivität des Carbenkomplexes **53** gegenüber N–H-Bindungen in Aminen. Dabei stand insbesondere die Frage im Vordergrund, ob die Reaktivität der Ru=C-Doppelbindung gegenüber der N–H-Einheit ausreicht, um die entsprechenden Aktivierungsprodukte zu bilden oder ob das Amin als Lewis-Base an das Ruthenium-Zentrum koordiniert. Dass eine N–H-Bindungsaktivierung unter Metall-Ligand-Kooperation prinzipiell möglich ist, demonstrierten *Milstein* und Mitarbeiter erstmals 2010 mit Rutheniumkomplex **A**. Hierbei nimmt das Pincer-artige Ligandsystem über einen Aromatisierungs-/De-aromatisierungsprozess an der Reaktion aktiv teil und stellt somit sein nicht-unschuldiges Verhalten unter Beweis.^[51] Die Reaktion verläuft dabei zunächst über Koordination desamins und anschließender N–H-Aktivierung (Schema 3.3.4.).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Schema 3.3.4. N–H-Aktivierung von Aminen und Ammoniak *via* Metall-Ligand-Kooperation nach Milstein et al.^[51]

Um eine mögliche Aktivierung der N–H-Bindung durch Carbenkomplex **53** zu untersuchen, wurde eine Toluol-Lösung des Komplexes mit verschiedenen sekundären und primären Aminen umgesetzt. Erfolgreiche Aktivierungen und selektive Reaktivitäten konnten allerdings nicht in allen Fällen erreicht werden. So zeigten bspw. die Reaktionen mit Aminen wie Diethyl- oder Diisopropylamin selbst nach sehr langen Reaktionszeiten von bis zu einer Woche und veränderten Reaktionsbedingungen (Lösemittel, Temperaturvariationen von -70 bis 70 °C) keine Bildung der entsprechenden Additionsprodukte. Bei den Umsetzungen mit primären Aminen wie Anilin oder sekundären, gesättigten cyclischen Derivaten wie Piperidin und Pyrrolidin wurde hingegen Zersetzung des Carbenkomplexes **53** unter Bildung des zweifach protonierten Liganden **20** und vielen weiteren, undefinierbaren Produkten beobachtet. Wesentlich selektiver verliefen hingegen die N–H-Aktivierungsreaktionen an stickstoffhaltigen Heterocyclen wie bspw. Pyrrol, Indol und 2-Pyrrolidon und elektronenarmen aromatischen, sekundären Aminen wie bspw. *p*-Nitroanilin und dessen Derivate (Schema 3.3.5.). In allen Fällen konnten die zu erwartenden Additionsprodukte als gelbe, orangefarbene oder rote Feststoffe isoliert werden. Die Ausbeuten beliefen sich dabei auf 42-85%.



Schema 3.3.5. Aktivierung der N–H-Bindung in primären und sekundären Aminen.

Die Umsetzungen ließen sich außerordentlich aufschlussreich mittels NMR-Spektroskopie verfolgen: im Falle der N–H-Aktivierung in Pyrrol erfolgte bspw. durch die Addition eine Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals von $\delta_{\text{P}} = 67.1$ ppm (**53**) auf $\delta_{\text{P}} = 73.3$ ppm (**58a**). Eine

ähnliche Tieffeldverschiebung konnte auch für das Nitroanilin-Derivat **59a** (δ_p : *cis*: 76.7 ppm, *trans*: 80.1 ppm) beobachtet werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen zeigten zudem jeweils ein Dublett bei ca. 4.00 ppm, welches eindeutig den *PCHS*-Brückenprotonen zugeordnet werden konnte (die genauen chemischen Verschiebungen und deren Zuordnungen sind unter 5.2.17. aufgelistet).

Durch Kühlen einer gesättigten Lösung von **58a** in Diethylether auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von **59a** in Dichlormethan konnten zudem Einkristalle von **58a** und **59a** erhalten werden, die eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung erlaubten. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 3.3.4. dargestellt.

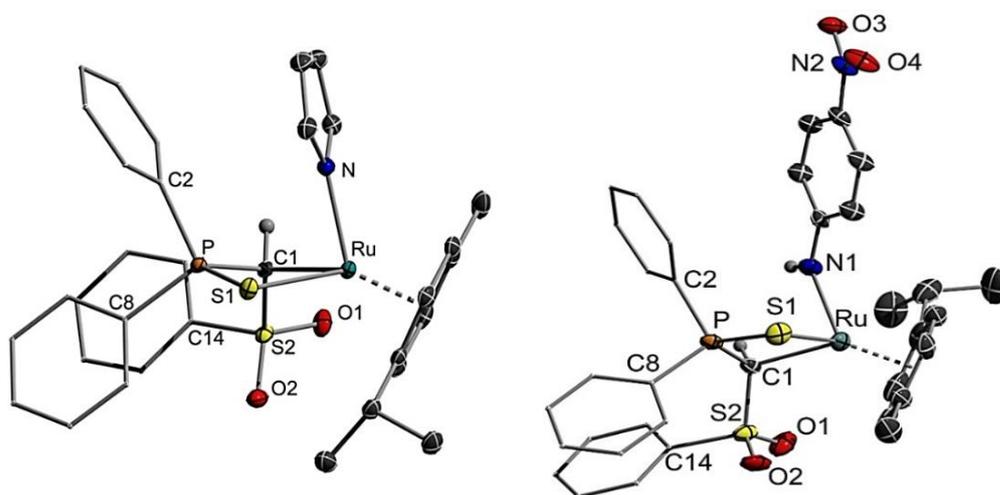


Abb. 3.3.4. Molekülstrukturen der N–H-Aktivierungsprodukte **58a** (links) und **59a** (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **58a**: Ru1–N 2.1023(13), Ru–C(1) 2.1914(16), Ru–S1 2.4463(5), S1–P 1.9957(6), S2–O1 1.4440(13), S2–O2 1.4481(13), S2–C1 1.7504(15), P1–C1 1.7974(16), N–Ru–C1 81.13(5), S2–C1–P 119.01(9). **59a**: Ru–N1 2.079(5), Ru–C1 2.218(5), S1–P 1.998(2), S2–O1 1.441(4), S2–O2 1.442(5), S2–C1 1.747(5), P–C1 1.795(6), N1–Ru–C1 82.1(2), C1–Ru–S1 78.40(15), S2–C1–P 117.3(3).

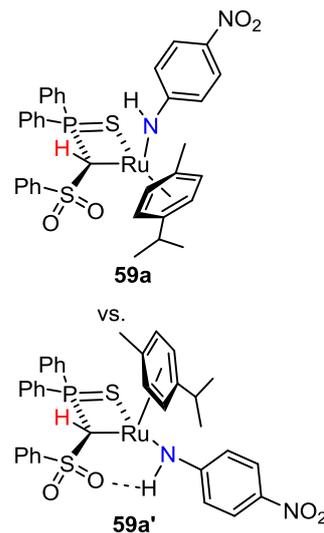
Beide Additionsprodukte kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Tab. 3.3.2.). In den Molekülstrukturen ließ sich ein zu der O–H-Aktivierung analoges Strukturmotiv erkennen: auch hier fand eine *cis*-Addition der N–H-Bindung auf die Ru=C-Doppelbindung statt, die entsprechend zur *cis*-Anordnung der Substituenten führte. Die Aufhebung der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung führte zu einer Umhybridisierung von einem sp^2 - zu einem sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoffatom, was sich wiederum zum einen in der Pyramidalisierung des vorher planaren Kohlenstoffatoms äußerte und sich zum anderen in einer Verlängerung der Ru–C-Bindung von 1.965(2) Å (**53**) zu 2.191(2) Å (**58a**) bzw. 2.218(5) Å (**59a**) bemerkbar machte. Dies ließ sich ebenfalls $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch, genauer gesagt anhand der $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante, nachweisen: während das Dublett des Carben-Kohlenstoffatoms in

53 ($\delta_C = 140.0$ ppm) eine Kopplungskonstante von $^1J_{PC} = 62.9$ Hz (CD_2Cl_2) aufwies, zeigte das ^{13}C -NMR-Spektrum von **58a** eine deutlich kleinere Kopplungskonstante von $^1J_{PC} = 26.6$ Hz (CD_2Cl_2). Wie aus Abbildung 3.3.4. hervorgeht, weisen die Molekülstrukturen von **58a** und **59a** im Festkörper eine *cis*-Anordnung des eingeführten Protons und des Amido-Liganden auf. Insbesondere für die Aktivierungsprodukte der primären Amine **59a-59d** könnte jedoch ebenfalls eine *trans*-Anordnung erwartet werden, die durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Sauerstoffatom der Sulfonyl-Einheit und dem verbleibenden N-H-Atom begünstigt werden könnte. Während für **59a** im Festkörper allerdings nur das Isomer mit *cis*-Anordnung detektiert werden konnte, konnte in Lösung das Auftreten beider Isomere beobachtet werden. Dabei zeigte das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei 76.7 und 80.1 ppm, die durch Kombination mit den Daten der 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung eindeutig den Additionsprodukten **59a** und **59a'** zugeordnet werden konnten. Charakteristisch war hierbei v.a. das Signal des N-H-Atoms, welches im Falle von **59a'** aufgrund der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung mit einem Sauerstoffatom der Sulfonyl-Einheit zu deutlich tieferem Feld ($\delta_H = 5.91$ ppm) verschoben wurde als in **59a** ($\delta_H = 3.37$ ppm). Diese Beobachtungen wurden ebenfalls für die Derivate **59b-59d** gemacht (für NMR-Daten siehe „Experimenteller Teil“).

Neben der Bildung von *cis*-/*trans*-Isomeren wurde ähnlich wie bei der Aktivierung der O-H-Bindung bei den Komplexen **59c** und **59d** in Lösung ein reversibles Reaktionsverhalten festgestellt. Dabei war die Gleichgewichtslage zwischen Carben- und N-H-Aktivierungskomplex beim Acetophenon-Derivat **59c** bei Raumtemperatur am stärksten zur Seite des Carbenkomplexes verschoben, sodass eine Isolierung der Verbindung nicht möglich war.

Zur genaueren Untersuchung des reversiblen Prozesses wurden anhand von **59c** VT-NMR-Experimente in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis -60 °C durchgeführt (Abb. 3.3.5.). Während bei Raumtemperatur das Gleichgewicht noch stark auf der Seite des Ru-Carbenkomplexes lag

(dunkelroter Punkt, $\delta_P = 67.1$ ppm), konnte bereits durch Abkühlen auf -30 °C eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zugunsten des Aktivierungskomplexes (roter Stern) erzielt werden. Bei -60 °C lag in Lösung ausschließlich Verbindung **59c** vor. In den Spektren ist zudem das *cis*- und *trans*-Isomer des Aktivierungsproduktes erkennbar. Für die Verbindung **59c** ist außerdem die Bildung von Diastereomeren aufgrund der möglichen Koordination bzw. Wasserstoffbrückenbindung durch beide Sulfonyl-Sauerstoffatome möglich. Aufgrund der vergleichsweise geringen Stabilität von Wasserstoffbrückenbindungen ist mit einem



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

fluktuierendes Verhalten zwischen beiden Diastereomeren bei Raumtemperatur zu rechnen. Das Aufspalten der Signale bei -60 °C könnte auf ein Einfrieren dieses Prozesses hindeuten. Es ist erwähnenswert, dass keine Bildung einfacher Werner-artiger Koordinationskomplexe mit den untersuchten Aminen beobachtet werden konnte. Dies ist leicht zu verstehen, da die Koordination eines Amins an das Ruthenium-Zentrum in **53** entweder zur Bildung eines 20-VE-Komplexes oder der Dekoordination der Thiophosphoryl-Gruppe führen müsste. Das Ablaufen beider Prozesse ist jedoch sehr unwahrscheinlich und konnte bisher noch nie mit **53** beobachtet werden.

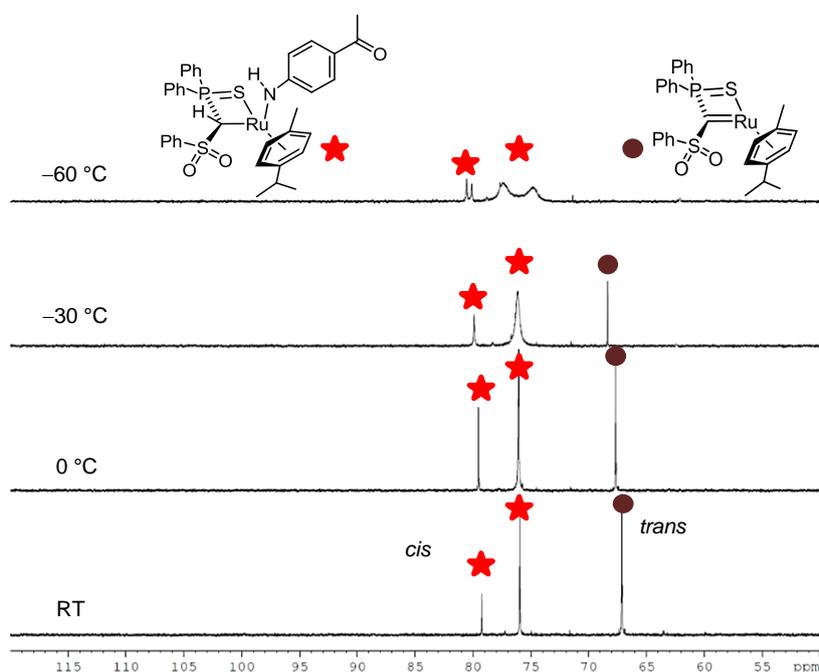


Abb. 3.3.5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der N–H-Aktivierung zu **59c** bei unterschiedlichen Temperaturen.

Tab. 3.3.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **58a** und **59a**

Parameter	Verbindung 58a	Verbindung 59a
Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{PRuS}_{26}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_4\text{PRuS}_2$
Formelmasse	$672.77\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$743.81\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 12.0085(9)\text{ Å}$	$a = 10.696(2)\text{ Å}$
	$b = 19.2428(13)\text{ Å}$	$b = 15.043(3)\text{ Å}$
	$c = 13.4052(10)\text{ Å}$	$c = 20.901(4)\text{ Å}$
	$\beta = 106.817(2)^\circ$	$\beta = 91.077(7)^\circ$
Zellvolumen	$2965.2(4)\text{ Å}^3$	$7925.2(17)\text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

berechnete Dichte	1.507 g·cm ⁻³	1.469 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.755 mm ⁻¹	0.679 mm ⁻¹
F(000)	1384	1528
Kristallgröße	0.11 x 0.10 x 0.10 mm ³	0.160 x 0.113 x 0.023 mm ³
Messbereich Θ	1.91 bis 26.38°	1.67 bis 25.00°
Indexbereich	-14 $\leq h \leq$ 15	-12 $\leq h \leq$ 12
Anzahl gemessener Reflexe	19368	38210
unabhängige Reflexe	6048 ($R_{\text{int}} = 0.0186$)	5907 ($R_{\text{int}} = 0.0793$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	6048/0/364	5907/0/441
Goodness-of-fit on F^2	1.000	1.063
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0204$, $wR_2 = 0.0523$	$R_1 = 0.0591$, $wR_2 = 0.1293$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0235$, $wR_2 = 0.0544$	$R_1 = 0.0820$, $wR_2 = 0.1402$
Restelektronendichte	0.415 und -0.327 e·Å ⁻³	1.321 und -1.108 e·Å ⁻³

Nachdem die N–H-Bindung sowohl in primären als auch in sekundären Aminen erfolgreich aktiviert werden konnten, wurde in einem weiteren Schritt die Reaktivität des Carbenkomplexes **53** gegenüber Ammoniak untersucht. Dabei gilt die N–H-Aktivierung in Ammoniak bis heute als besondere Herausforderung, da es äußerst stabile Werner-artige Koordinationsprodukte bildet.^[52] Zur Untersuchung der Aktivierung wurde NH₃ bei –90 °C in eine Lösung von **53** in Toluol einkondensiert, wobei zunächst keine Farbänderung zu erkennen war. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und erneutem Einfrieren auf unter –90 °C konnte jedoch ein Farbumschlag von tiefviolett nach orange beobachtet werden. Eine derartige Farbänderung wurde für alle N–H-Aktivierungsreaktionen beobachtet und deutete somit auf die Aktivierung von Ammoniak unter Bildung des Amidokomplexes **60** hin (Abb. 3.3.6.).

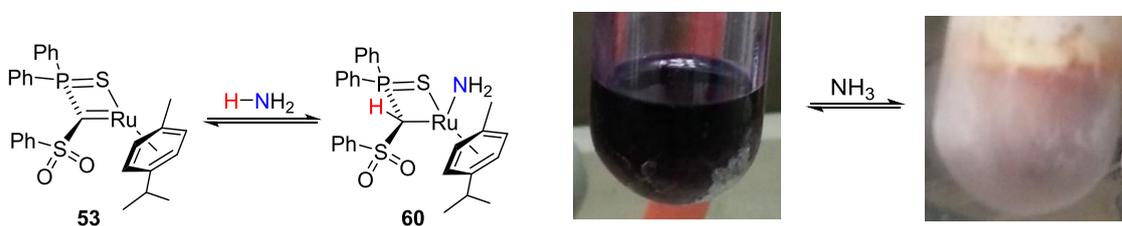


Abb. 3.3.6. Reversible N–H-Aktivierung in Ammoniak (links), Farbänderung des Reaktionsansatzes beim Abkühlen auf –90 °C (rechts).

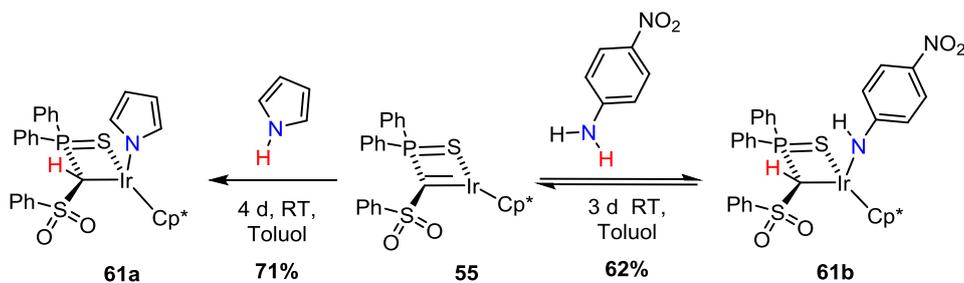
Aufgrund der Tatsache, dass sich der Prozess der temperaturabhängigen Farbänderung unendlich oft wiederholen ließ, konnte bereits eine reversible NH₃-Aktivierung vermutet werden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden VT-NMR-Studien durchgeführt. Hierfür wurde die Probe in mehreren Temperaturschritten von Raumtemperatur auf –90 °C gekühlt.

Bis zu einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte in den NMR-Spektren ausschließlich der Ru-Carbenkomplex **53** detektiert werden. Ab $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigte sich jedoch die Bildung einer weiteren Spezies mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta_{\text{P}} = 58\text{ ppm}$, wobei bei dieser Temperatur die beiden Komplexe in einem ungefähren Verhältnis von 3.8:1 (**60**:**53**) vorlagen. Bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ verschob sich das Gleichgewicht gänzlich auf die Seite des Aktivierungsproduktes ($\delta_{\text{P}} = 58.7\text{ ppm}$). Allerdings konnten die Signale von **60** nur als stark verbreiterte Peaks detektiert werden, sodass eine Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums bei tiefen Temperaturen leider nicht möglich war. Somit konnte der Aktivierungskomplex nicht eindeutig nachgewiesen werden. Eine röntgenstrukturanalytische Analyse würde bei der Aufklärung Abhilfe schaffen, konnte allerdings bisher aufgrund der starken Temperaturempfindlichkeit von **60** noch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Neben der Isolierung beschäftigen sich außerdem weiterführende Arbeiten mit der Übertragung des aktivierten Ammoniaks auf bspw. ungesättigte Substrate.

3.3.3 AKTIVIERUNG VON O–H- UND N–H-BINDUNGEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX **55**

In Analogie zu den bereits beschriebenen Aktivierungsreaktionen des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** wurden für die Reaktivitätsstudien bezüglich des Iridium-Carbenkomplexes **55** ähnliche Substrate gewählt. Hierbei zeigte sich in ersten Versuchen, dass eine Aktivierung der O–H-Bindung in unterschiedlich substituierten aromatischen Phenolen – im Gegensatz zum Ruthenium-Analogon – unter selektiver Bildung der entsprechenden Additionsprodukte nicht erzielt werden konnte. Dabei wurde in allen Reaktionen – neben weiteren, nicht definierbaren Verbindungen – als Hauptprodukt der zweifach protonierte Ligand **20** erhalten, was auf eine Zersetzung des Carbenkomplexes hindeutete. Im Gegensatz dazu zeigte die Umsetzung von **55** mit Pyrrol und *p*-Nitroanilin die selektive Bildung definierter Produkte, die mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse eindeutig als die Aktivierungsprodukte **61a** bzw. **61b** identifiziert werden konnten. Dabei konnte eine Verschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals von $\delta_{\text{P}} = 58.7\text{ ppm}$ zu Signalen bei höherem Feld (**61a**: $\delta_{\text{P}} = 60.8\text{ ppm}$; **61b**: $\delta_{\text{P}} = 72.1\text{ ppm}$) beobachtet werden. Die Signale der *PCHS*-Brückenprotonen konnten eindeutig den Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{H}} = 4.93\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PH}} = 9.54\text{ Hz}$) für **61a** bzw. $\delta_{\text{H}} = 4.58\text{ ppm}$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.08\text{ Hz}$) für **61b** zugeordnet werden. Zudem gelang die Isolierung der Additionsprodukte **61a** und **61b** in Form eines gelben (**61a**) bzw. roten (**61b**) Feststoffes in guten Ausbeuten von 71% bzw. 62%. Insgesamt konnte erneut das nicht-unschuldige Verhalten des Methandiids bestätigt werden, wobei auch hier die N–H-Aktivierung unter Beteiligung von sowohl Metall- als auch Ligandfragment (“metal-ligand-cooperativity“) erfolgte.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Schema 3.3.6. Aktivierung der N–H-Bindung in Pyrrol bzw. *p*-Nitroanilin mit Carbenkomplex **55** zu **61a** bzw. **61b**.

Die Molekülstruktur des Pyrrol-Derivates **61a** (monokline Raumgruppe $P2_1/n$) zeigt, dass die Addition der N–H-Spezies entlang der Ir=C-Bindung über eine *cis*-Addition erfolgt (Abb. 3.3.7.), was mit vorherigen Beobachtungen im Falle des Rutheniumkomplexes **53** übereinstimmt. Den Erwartungen entsprechend zeigt die Struktur des Aktivierungsproduktes **61a** eine verlängerte Ir–C-Bindung von 2.171(3) Å verglichen mit jener im Iridium-Carbenkomplex [1.963(3) Å], was der Änderung einer Metall-Kohlenstoff-Doppel- zu einer Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung entspricht. Der Ir–N-Abstand beträgt 2.100(2) Å und ist vergleichbar mit literaturbekannten Iridium-Amidokomplexen.^[53]

Von dem zu **61a** analogen Nitroanilin-substituierten System **61b** konnten ebenfalls Kristalle erhalten werden, die eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung erlaubten. Verbindung **61b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und weist, im Gegensatz zu **61a**, eine *trans*-Anordnung der eingeführten Amidogruppe und des Brückenprotons relativ zur vormaligen Ir=C-Bindung auf. Diese Anordnung wird dabei durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amido-NH-Einheit und dem Sauerstoffatom des Sulfonyl-Substituentens stabilisiert. Hierbei weicht der N1–H–O2-Winkel mit 144.79° vom idealen Winkel (180°)^[54] ab und deutet auf eine schwache Wasserstoffbrückenbindung hin. Der O2–H-Abstand beträgt dabei 2.162 Å.

Es ist denkbar, dass auch hier die N–H-Aktivierung zunächst über eine *cis*-Addition der N–H-Bindung auf die Doppelbindung in **55** verläuft, an die eine Rotation um die Ir–C-Einfachbindung unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung anschließt. Mechanistische Studien, um eine schrittweise N–H-Aktivierung ausschließen zu können, stehen jedoch noch aus.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

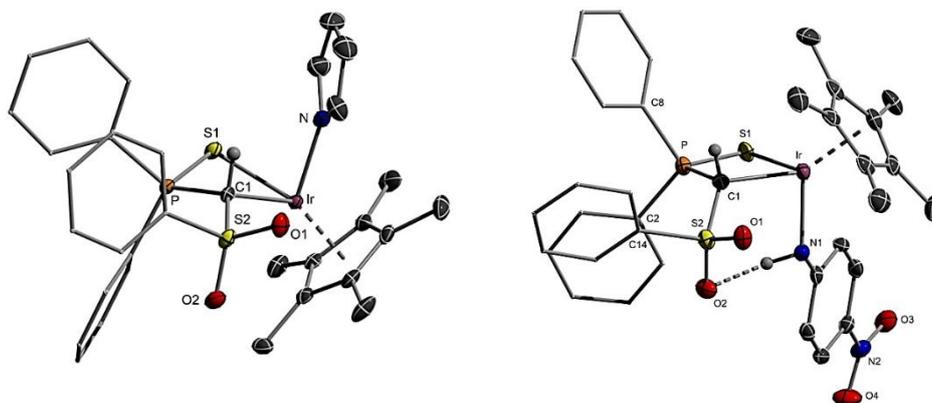


Abb. 3.3.7. Molekülstrukturen der Iridiumkomplexe **61a** und **61b** im Festkörper (Wasserstoffatome und das Benzol-Solvenz-molekül für **61b** wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **61a**: Ir–C1 2.171(3), Ir–N 2.100(2), Ir–S1 2.4420(8), S1–P1 1.9994 (1), S2–O1 1.445(2), S2–O2 1.445(2), S2–C1 1.749(3), P1–C1 1.782(3); S2–C1–P1 122.74(2), S2–C1–Ir 123.02(2), P1–C1–Ir 95.18(2); **61b**: Ir–C1 2.165(3), Ir–N1 2.071(3), Ir–S1 2.4461(9), S1–P1 1.9986(13), S2–O1 1.438(3), S2–O2 1.440(3), S2–C1 1.755(4), P1–C1 1.811(4); S2–C1–P1 122.4(2), S2–C1–Ir 118.67(18), P1–C1–Ir 97.66(15), O2–HN–N1 138.34.

Tab. 3.7.3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Additionsprodukte **61a** und **61b**.

Parameter	Verbindung 61a	Verbindung 61b
Summenformel	C ₃₃ H ₃₅ IrNO ₂ PS ₂	C ₄₀ H ₄₁ IrN ₂ O ₄ PS ₂
Formelmasse	764.91 g·mol ⁻¹	901.08 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
	<i>a</i> = 15.0129(7) Å	<i>a</i> = 11.0547(7) Å
	<i>b</i> = 12.6152(6) Å	<i>b</i> = 12.2581(7) Å
Zelldimension	<i>c</i> = 16.0052(8)	<i>c</i> = 14.5894(9) Å
	α = 90°	α = 110.166(2)°
	β = 91.890(2)°	β = 104.434(2)°
	γ = 90°	γ = 92.787(2)°
Zellvolumen	3029.6(3) Å ³	1777.43(19) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2
berechnete Dichte	1.677 g·cm ⁻³	1.674 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	4.629 mm ⁻¹	3.964 mm ⁻¹
F(000)	1520	892
Kristallgröße	0.13 x 0.10 x 0.06 mm ³	0.13 x 0.06 x 0.04 mm ³
Messbereich Θ	1.83 bis 26.48°	1.55 bis 26.46°
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	49029	28148
unabhängige Reflexe	6245 (<i>R</i> _{int} = 0.0299)	7298 (<i>R</i> _{int} = 0.0282)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Daten/Restraints/Parameter	6245/0/366	7298/0/456
Goodness-of-fit on F ²	1.140	1.076
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0196$, $wR_2 = 0.0579$	$R_1 = 0.0254$, $wR_2 = 0.0596$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0235$, $wR_2 = 0.0658$	$R_1 = 0.0295$, $wR_2 = 0.0612$
Restelektronendichte	1.727 und -0.587 e·Å ⁻³	1.387 und -0.791 e·Å ⁻³

Interessante Ergebnisse lieferten zudem NMR-spektroskopische Untersuchungen von **61b**. Hier konnten bei Raumtemperatur sowohl im ³¹P{¹H}- als auch im ¹H-NMR-Spektrum die Signale des Iridium-Carbenkomplexes **55** und des Aktivierungsprodukts **61b** detektiert werden (Abb. 3.3.8.). Außerdem zeigte das ¹H-NMR-Spektrum „freies“ Nitroanilin, sodass hier ein reversibler Reaktionsprozess in Lösung vermutet wurde. Dies konnte durch VT-NMR-Studien bestätigt werden, welche bereits bei 0 °C eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung des Additionsproduktes andeuteten (Integralverhältnis **55:61b** = 1:2.2). Bei -20 °C konnte das Gleichgewicht weiter zugunsten der Produktseite verschoben werden (Integralverhältnis **55:61b** = 1:2.7), eine vollständige Verschiebung konnte allerdings selbst durch Abkühlen auf bis zu -90 °C nicht erzielt werden. Interessanterweise konnte zudem ab einer Temperatur von 0 °C das Verschärfen des Signals bei $\delta_P = 75$ ppm beobachtet werden, welches bei Raumtemperatur verbreitert vorlag und nur schwer zu erkennen war. Dies ließ auf das Vorhandensein eines weiteren Isomers in Lösung schließen. Durch Kombination der ³¹P{¹H}- mit den ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden ließ sich die zusätzlich auftretende Verbindung dem *cis*-Isomer des Aktivierungsproduktes **61b'** zuordnen (Abb. 3.3.8., gelber Stern) während im Festkörper einzig das *trans*-Isomer **61b** vorliegt. Dabei kommt es bei letzterem zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der NH-Einheit und einem Sauerstoffatom der Sulfonyl-Gruppe. Dies äußerte sich im ¹H-NMR-Spektrum durch eine Tieffeldverschiebung des Signals des PCHS-Brückenprotons ($\delta_H = 4.58$ ppm, $^2J_{PH} = 4.08$ Hz) in **61b** relativ zum Signal des *cis*-Isomers **61b'** ($\delta_H = 4.21$ ppm, $^2J_{PH} = 3.85$ Hz). Die Verbreiterung des Signals des *cis*-Isomers bei Raumtemperatur könnte auf den sterischen Anspruch des Cp*-Liganden und der erschwerten Rotation um die Ir-N-Bindung zurückzuführen sein.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

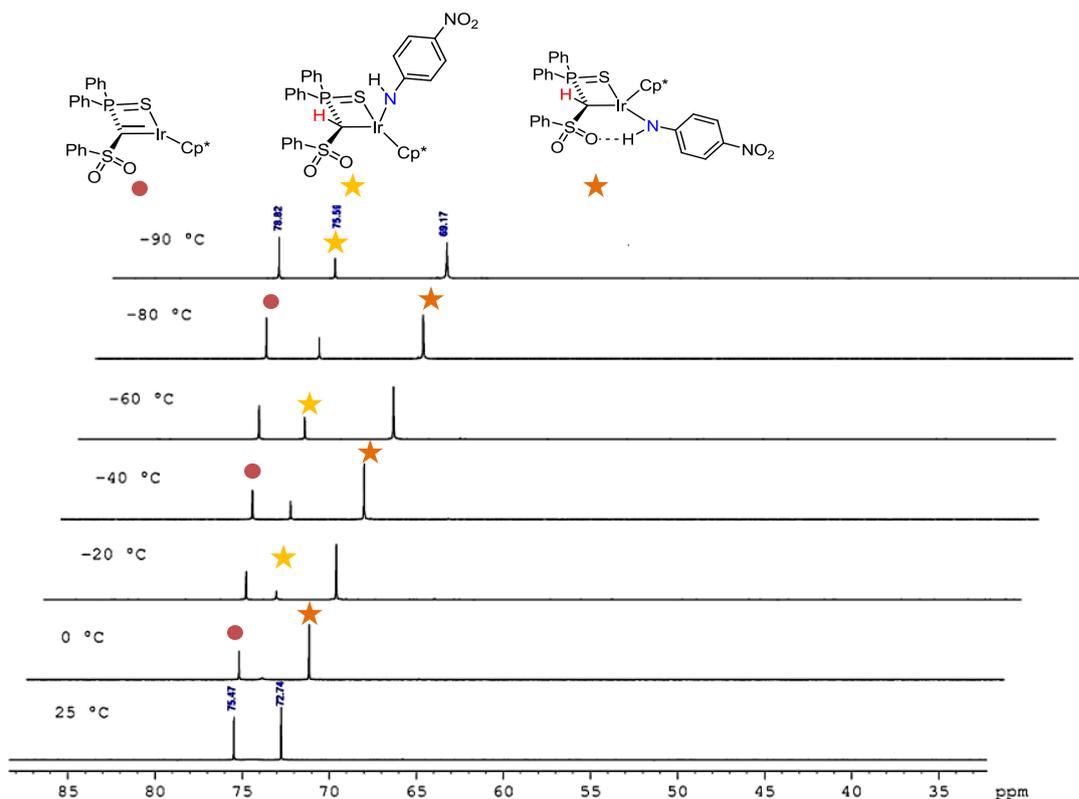
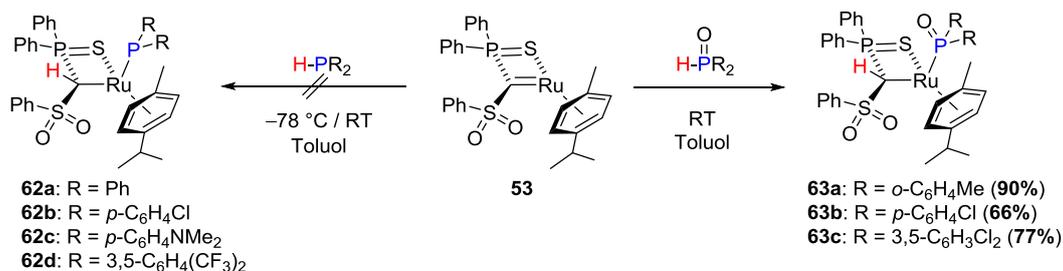


Abb. 3.3.8. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Studien bezüglich des N–H-Aktivierungsproduktes **61b**.

3.3.4 AKTIVIERUNG VON P–H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX **53**

Neben der Aktivierung von E–H-Bindungen (E = N, O) mit Elementen der zweiten Periode wurde außerdem versucht, die Reaktivität des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** auf weitere polare E–H-Bindungen mit Elementen der dritten Periode zu übertragen. Interessant schien hierbei die Aktivierung von P–H-Bindungen in unterschiedlich substituierten Phosphanen. Dabei sollte untersucht werden, ob der Carbenkomplex **53** auch hier über eine 1,2-Addition die zu **56**, **58** und **59** analogen *cis*-Additionsprodukte bildet oder ob das Metall-Zentrum durch eine direkte Koordination des Phosphans deaktiviert wird. Um dies zu klären, wurde eine Lösung des Carbenkomplexes **53** in Toluol mit verschiedenen Phosphanen umgesetzt und der Reaktionsverlauf mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt (Schema 3.3.7., links). Allerdings erwiesen sich diese Reaktionen unabhängig von der gewählten Reaktionstemperatur (–78 °C / RT) als äußerst unselektiv. So konnten in allen vier Fällen (**62a–62d**) nur Produktgemische aus den Umsetzungen erhalten werden, aus denen aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Komponenten kein Produkt isoliert werden konnte. Zwar konnten die gewünschten Additionsprodukte ^1H -NMR-spektroskopisch mithilfe der charakteristischen Aufspaltung des PCHS-Brückenatoms zu einem Dublett von Dubletts detektiert, diese aber nicht weiter charakterisiert werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Schema 3.3.7. Aktivierung der P–H-Bindung in unterschiedlich substituierten Phosphanen und Phosphanoxiden.

Ursache für die äußerst unselektiven Umsetzungen des Carbenkomplexes **53** mit freien Phosphanen könnte die konkurrierende Koordination sein (vgl. 3.3.2.). Um diese zu verhindern, wurde im nächsten Schritt die Aktivierung von P–H-Bindungen in Phosphanoxiden untersucht. Durch Umsetzung einer Lösung des Carbenkomplexes **53** in Toluol bei Raumtemperatur mit den gezeigten Derivaten konnte die Bildung der Additionsprodukte (**63a–63c**) äußerst selektiv erreicht werden und äußerte sich zunächst in einer Aufhellung der anfangs violetten Lösung des Carbenkomplexes in Toluol nach orange. Dabei übten die Substituenten an den Phenyl-Gruppen weder elektronische noch sterische Einflüsse auf die „Aktivierbarkeit“ der P–H-Bindung aus. So gelang sowohl die Aktivierung des *ortho*-Methyl-substituierten Phosphan-Derivates **63a** als auch die der Chlor-substituierten Vertreter. Die erhaltenen Ausbeuten waren dabei gut (**63b**: 66%, **63c**: 77%) bis exzellent (90% für **63a**). Charakteristisch für die Aktivierungsprodukte war aufgrund der ³J_{PP}-Kopplung beider Phosphor-Kerne das Auftreten von zwei neuen Signalen in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren, die erwartungsgemäß zu Dubletts aufspalteten und den PO- bzw. PS-Einheiten zugeordnet werden konnten. Je nach Derivat konnten ³J_{PP}-Kopplungskonstanten von ca. 20 Hz (CD₂Cl₂; für **63b** und **63c**) oder breite Signale (**63a**) gefunden werden. Charakteristisch war zudem das Signal der PCHS-Brücke im ¹H-NMR-Spektrum: dieses spaltete bedingt durch die Kopplung mit zwei chemisch unterschiedlichen Phosphor-Kernen zu einem Dublett von Dubletts auf. Aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom der PO- mit dem Wasserstoffatom der PCHS-Einheit (Diskussion der Molekülstrukturen siehe unten) konnten die Brückenprotonen mit einer chemischen Verschiebung zwischen 5-6 ppm weiter tieffeldverschoben detektiert werden als bspw. diejenigen in den vorher beschriebenen Additionsprodukten (siehe 3.3.1 und 3.3.2).

Durch Diffusion von *n*-Pentan in gesättigte Toluol-Lösungen von **63a** und **63b** konnten Kristalle gewonnen werden, die eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung zuließen. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind Abbildung 3.3.9. zu entnehmen.

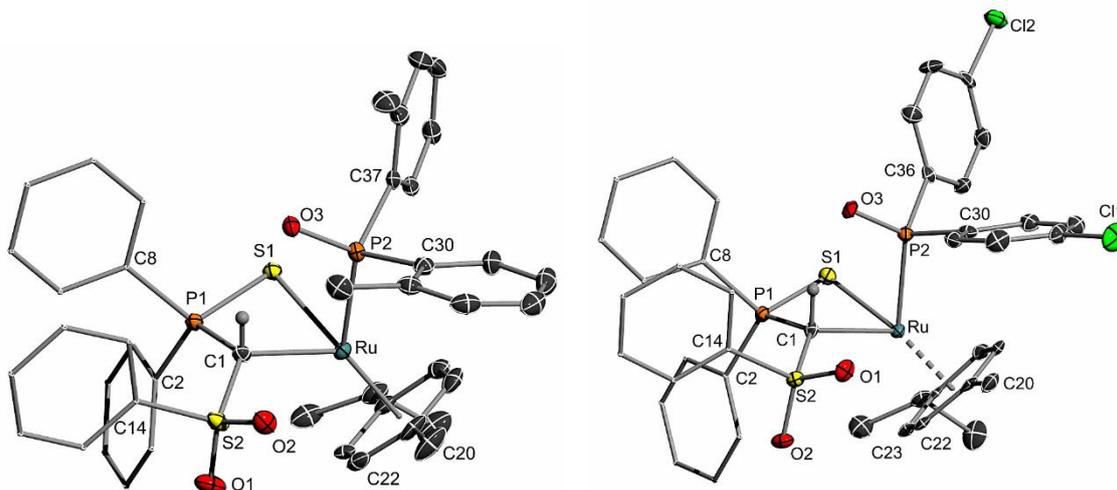


Abb. 3.3.9. Molekülstrukturen der P–H-Aktivierungsprodukte **63a** und **63b** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons und das Toluol- (**63a**) bzw. Benzol-Solvenzmolekül (**63b**) wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **63a**: Ru1–C1 2.171(4), Ru–S1 2.4548(9), Ru–P2 2.3897(9), S1–P1 2.0141(12), S2–O1 1.436(3), S2–O2 1.440(3), S2–C1 1.745(3), P1–C1 1.777(4), P2–O3 1.516(3), C1–Ru–P2 82.80(10), C1–Ru–S1 75.38(9), P2–Ru–S1 81.52(3), S2–C1–P1 125.6(2), S2–C1–Ru 121.24(18), P1–C1–Ru1 97.10(16); **63b**: Ru–C1 2.164(5), Ru1–P2 2.3535(14), Ru–S1 2.4491(14), S1–P1 2.0205(19), P1–C1 1.773(5), O1–S2 1.448(4), C1–S2 1.753(5), S2–O2 1.447(4), P2–O3 1.519(4), C1–Ru–P2 81.45(14), C1–Ru–S 1 75.15(13), P2–Ru–S1 81.75(5), S2–C1–P1 126.2(3), P1–C1–Ru 98.7(2), S2–C1–Ru 122.9(3).

Die Komplexe **63a** und **63b** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* (für weitere röntgenstrukturanalytische Details siehe Tab. 3.3.4.). Bedingt durch die Aufhebung der Ru=C-Doppelbindung kommt es zu einer Verlängerung des Ru–C-Abstandes von 1.965(2) Å in **53** auf 2.171(4) Å (**63a**) bzw. 2.164(5) Å (**63b**). In Analogie zu anderen Additionsprodukten führte die Aktivierung der P–H-Bindung zu einer *cis*-Anordnung der Substituenten in **63a** bzw. **63b**. Die Molekülstrukturen im Festkörper bestätigten die ¹H-NMR-spektroskopischen Befunde und wiesen eindeutig auf die Protonierung der PCS-Brücke hin, während die Phosphoryl-Gruppe an das Ruthenium-Zentrum bindet. Dabei liegen die Ru–P-Abstände in etwa bei 2.40 Å. Die PCHS-Wasserstoffbrückenatome wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert. Die Molekülstrukturen von **63a** und **63b** im Festkörper bestätigten die bereits im ¹H-NMR-Spektrum beobachtete Wasserstoffwechselwirkung zwischen dem PO-Sauerstoffatom und dem PCHS-Brückenproton, wobei der O··H-Abstand 2.081 Å (**63a**) bzw. 1.949 Å (**63b**) beträgt. Eine signifikante Verlängerung der C–H-Bindung konnte weder in **63a** noch in **63b** beobachtet werden. Zudem deutete die Abweichung des C–H–O-Winkels von 146.30° (**63a**) bzw. 149.93° (**63b**) vom idealen Winkel (180°)^[54] auf eine schwache O–H-Wechselwirkung hin.

Insgesamt ist hierbei der Regioselektivität der P–H-Addition auf das Ru=C-Fragment besondere Beachtung zu widmen. Aufgrund des leicht hydridischen Charakters des P–H-

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wasserstoffatoms könnte die Bildung eines Hydridokomplexes erwartet werden. Dabei müsste der elektropositivere Phosphoryl-Rest an das nukleophile Carben-Kohlenstoffatom binden. Die Entstehung eines solchen Produktes konnte allerdings in diesem Falle eindeutig ausgeschlossen werden.

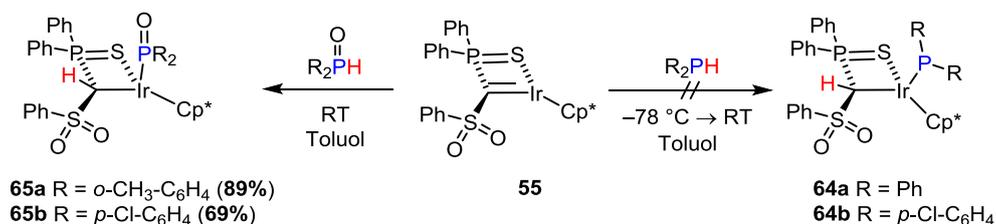
Tab. 3.3.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **63a** und **63b**.

Parameter	Verbindung 63a	Verbindung 63b
Summenformel	$C_{43}H_{43}O_3P_2RuS_2 \cdot 0.5 C_7H_8$	$C_{44}H_{41}Cl_2O_3P_2RuS_2$
Formelmasse	7047.77 g·mol ⁻¹	915.80 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c
Zelldimension	a = 25.0763(13) Å	a = 27.165(3) Å
	b = 12.6879(7) Å	b = 13.074(1) Å
	c = 26.8084(14) Å	c = 25.394(4) Å
	β = 109.414(2)°	β = 118.508(3)°
Zellvolumen	8044.5(7) Å ³	7925.2(17) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8	Z = 8
berechnete Dichte	1.455 g·cm ⁻³	1.535 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.615 mm ⁻¹	0.758 mm ⁻¹
F(000)	3648	3752
Kristallgröße	0.09 x 0.06 x 0.06 mm ³	0.19 x 0.18 x 0.07 mm ³
Messbereich Θ	1.61 bis 25.00°	1.71 bis 26.45°
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 29	-33 ≤ h ≤ 33
Anzahl gemessener Reflexe	59398	49447
unabhängige Reflexe	7091 ($R_{int} = 0.0496$)	8141 ($R_{int} = 0.1049$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	7091/0/517	8141/0/484
Goodness-of-fit on F ²	1.098	1.100
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0393$, $wR_2 = 0.1030$	$R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.1029$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0466$, $wR_2 = 0.1066$	$R_1 = 0.0899$, $wR_2 = 0.1582$
Restelektronendichte	0.754 und -0.398 e·Å ⁻³	0.764 und -1.336 e·Å ⁻³

Ob sich das gefundene Reaktionsverhalten auch auf Iridium-Carbenkomplex **55** übertragen ließe, wird im folgenden Kapitel erläutert.

3.3.5 AKTIVIERUNG VON P–H-BINDUNGEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX **55**

In Analogie zu Ruthenium-Carbenkomplex **53** wurde die Reaktivität des Iridium-Carbenkomplexes **55** gegenüber unterschiedlich substituierten, sekundären Phosphanen untersucht. Neben der Frage, ob das Konzept des nicht-unschuldigen Verhaltens des Sulfonyl-substituierten Ligandensystems bei der Aktivierung der P–H-Bindung greift, stand außerdem auch hier die Frage nach der Regioselektivität der möglichen 1,2-Addition im Vordergrund. Durch Umsetzung einer Lösung des Carbenkomplexes **55** in Toluol mit unterschiedlichen Phosphanen konnte jedoch keine selektive Bildung der erwarteten Aktivierungsprodukte **64** beobachtet werden (Schema 3.3.8., rechts). Selbst eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen und eine langsame Zugabe des Phosphans ermöglichten keine eindeutige Umsetzung zu **64**. Wie im Falle des Rutheniumkomplexes **53** könnte ein Grund dafür das freie Elektronenpaar am Phosphoratom sein, wodurch eine „direkte“ Koordination von einer bis hin zu mehreren Phosphan-Liganden am Iridium-Zentrum vor der geplanten P–H-Aktivierung denkbar wäre. Diese These wird durch das Auftreten zahlreicher Signalpaare im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gestützt. Als Konsequenz darauf konzentrierten sich folgende Reaktivitätsstudien auf die P–H-Bindungsaktivierung in Phosphanoxiden (Schema 3.3.8., links). Im Falle der *ortho*-Methyl- und *para*-Chlor-substituierten Diphenylphosphanoxide konnten so die entsprechenden Additionsprodukte **65a** und **65b** selektiv synthetisiert und als gelb-orangefarbene Feststoffe in guten Ausbeuten von 89% (**65a**) bzw. 69% (**65b**) isoliert werden. Zudem konnten beide Komplexe vollständig charakterisiert werden. Dabei zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **65b** für die zwei Phosphoratome je ein Dublett bei $\delta_{\text{P}} = 37.3$ und 66.9 ppm mit einer $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 16 Hz. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung konnte das Signal des PCHS-Brückenprotons als charakteristisches Dublett von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 5.58$ ppm ($^2J_{\text{PH}} = 14.6$, $^3J_{\text{PH}} = 3.82$ Hz) gefunden werden. Auf die NMR-spektroskopischen Daten von **65a** wird weiter unten eingegangen.



Schema 3.3.8. Aktivierung der P–H-Bindung in unterschiedlich substituierten Phosphanoxiden.

Beide Verbindungen konnten außerdem röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden (monokline Raumgruppe $P2_1/c$). In den Molekülstrukturen im Festkörper (siehe Abb. 3.3.11.) zeigten beide Komplexe etwa gleiche Ir–C-Bindungslängen von 2.185(3) (**65a**) bzw.

2.178(2) Å (**65b**), was wiederum auf die Aufhebung der Ir=C-Doppel- zu einer Ir–C-Einfachbindung zurückgeführt werden konnte. Im Gegensatz zu den Ruthenium-Analoga der P–H-Aktivierung weisen die Sauerstoffatome der Phosphan-Gruppen in **65a** und **65b** nicht zur *PCHS*-Brücke hin, weshalb hier keine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden konnte. Dies traf zumindest für die Strukturen im Festkörper zu. Im Falle des *ortho*-Tolyl-substituierten Derivats zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur vier breite Signale bei $\delta_{\text{P}} = 53.6, 62.5, 64.1$ und 72.3 ppm. Diese ließen auf das Vorhandensein zweier Isomere in Lösung schließen, wobei je zwei breite Signale einem Isomer zugeordnet werden könnten.

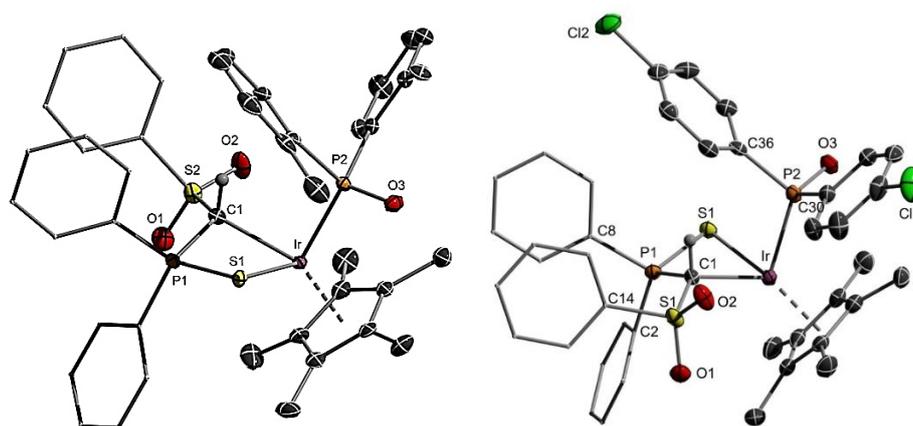


Abb. 3.3.11. Molekülstrukturen der Iridiumkomplexe **65a** und **65b** im Festkörper (Wasserstoffatome und das Benzol-Solvenz-molekül von **65b** wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **65a**: Ir–C1 2.1850(3), Ir–P2 2.3217(8), Ir–S1 2.4365(8), S1–P1 2.0129(1), S2–O1 1.436(3), S2–O2 1.431(2), S2–C1 1.764(3), P1–C1 1.810(3); S2–C1–P1 122.63(2), S2–C1–Ir 124.94(2), P1–C1–Ir 95.63(1); **65b**: Ir–C1 2.178(2), Ir–P2 2.2947(6), Ir–S1 2.4310(6), S1–P1 2.0015(9), S2–O1 1.4394(2), S2–O2 1.4413(2), S2–C1 1.759(2), P1–C1 1.802(2); S2–C1–P1 124.19(1), S2–C1–Ir 125.35(1), P1–C1–Ir 93.91(1).

Tab. 3.3.5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Additionsprodukte **65a** und **65b**.

Parameter	Verbindung 65a	Verbindung 65b
Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{IrO}_3\text{P}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{IrO}_3\text{P}_2\text{S}_2 \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$
Formelmasse	928.05 g·mol ⁻¹	4344.18 g·mol ⁻¹
Temperatur	102(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Zelldimension	a = 11.5779(12) Å	a = 13.0188(6) Å
	b = 19.1195(19) Å	b = 23.4359(10) Å
	c = 17.1015(17) Å	c = 18.8971(7) Å
	$\beta = 96.535(3)^\circ$	$\beta = 128.022(2)^\circ$
Zellvolumen	3761.1(7) Å ³	4542.0(3) Å ³

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
berechnete Dichte	1.639 g·cm ⁻³	1.588 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	3.787 mm ⁻¹	3.262 mm ⁻¹
F(000)	1864	2180
Kristallgröße	0.31 x 0.28 x 0.21 mm ³	0.14 x 0.14 x 0.06 mm ³
Messbereich Θ	1.60 bis 26.44°	1.62 bis 26.52°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14	-16 ≤ h ≤ 16
Anzahl gemessener Reflexe	50945	74061
unabhängige Reflexe	7715 ($R_{int} = 0.0449$)	9352 ($R_{int} = 0.0368$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	7715/0/461	9352/0/546
Goodness-of-fit on F^2	1.145	1.030
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0213$, $wR_2 = 0.0489$	$R_1 = 0.0218$, $wR_2 = 0.0489$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.029$, $wR_2 = 0.0643$	$R_1 = 0.0280$, $wR_2 = 0.0514$
Restelektronendichte	0.562 und -0.491 e·Å ⁻³	0.984 und -0.429 e·Å ⁻³

Zur weiteren Untersuchung des Verhaltens in Lösung wurden VT-NMR-Studien durchgeführt (Abb. 3.3.10.). Durch Abkühlen konnte so ein Verschärfen der Signale in den ³¹P{¹H}- und ¹H-NMR-Spektren beobachtet werden. Ab einer Temperatur von -10 °C spaltete sich dabei im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der erste Signalsatz zu Dubletts mit einer Kopplungskonstante von ³J_{PP} = 20.6 Hz (roter Punkt) auf. Für den zweiten Signalsatz ergaben sich hingegen erst bei -40 °C scharfe Dubletts (blau markiert) mit etwas kleineren Kopplungskonstanten von ³J_{PP} = 12.3 Hz. Die Kombination der ³¹P{¹H}- mit den ¹H-NMR-Spektren über den gesamten Temperaturbereich und der Vergleich mit den erhaltenen Daten der P-H-Aktivierungsprodukte mit Rutheniumkomplex **53** erlaubten hierbei die Zuordnung der Signalsätze. Das erste Isomer ($\delta_P = 62.5$ und 64.1 ppm) konnte als jenes identifiziert werden, welches auch im Festkörper detektiert wurde. So zeigte dieses im ¹H-NMR-Spektrum als charakteristisches Signal ein Dublett von Dubletts bei $\delta_H(PCHS) = 4.93$ ppm mit Kopplungskonstanten von ²J_{PH} = 14.7 Hz und ³J_{PH} = 3.23 Hz. Im Gegensatz dazu zeigte das zweite Isomer im Protonenspektrum ein charakteristisches tieffeldverschobenes Signal bei 6.37 ppm (dd, ²J_{PH} = 10.7, ³J_{PH} = 8.29 Hz) für das Wasserstoffatom der PCHS-Brücke. Dieses konnte dem Isomer **65a'** zugeordnet werden, welches eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom der Phosphanoxid-Spezies und der PCHS-Einheit aufweist. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen konnte bereits bei der Aktivierung von Phosphanoxiden mit Ruthenium-Carbenkomplex **53** beobachtet werden. Dabei konnten sowohl in Lösung als auch im Festkörper unabhängig vom eingesetzten Phosphanoxid ausschließlich die Isomere mit O··H-Bindung detektiert werden, was sich bspw. im Falle des *ortho*-Tolyl-substituierten Derivats in einer Tieffeldverschiebung des PCHS-Brückenatoms zu 6.40 ppm bemerkbar

machte. Die Unterschiede bezüglich der gebildeten Isomere für den Ruthenium- und den Iridiumkomplex können dabei vermutlich auf die unterschiedlichen Liganden - Cymol vs. Cp* - an den Metallzentren zurückgeführt werden. Dabei könnten die ungleichen sterischen Ansprüche der Substituenten den Grund für die Bevorzugung der jeweilig gefundenen Isomere liefern. Ein Isomerisierungsprozess hingegen, d.h. eine Umwandlung des einen Isomers in das andere, konnte im VT-NMR-Experiment nicht beobachtet werden. Vermutlich verhindert der sterische Anspruch des Cp*-Liganden eine Rotation um die Ir-P-Bindung und so die Umwandlung der Konformere ineinander. Prinzipiell kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei den in Lösung detektierbaren Verbindungen um die *cis/trans*-Isomere von **65a** handelt. Die Annahme, dass in Lösung neben **65a** auch Komplex **65a'** vorliegt, beruht lediglich auf dem Vergleich mit den Ruthenium-P-H-Aktivierungsprodukten **63a** und **63b**.

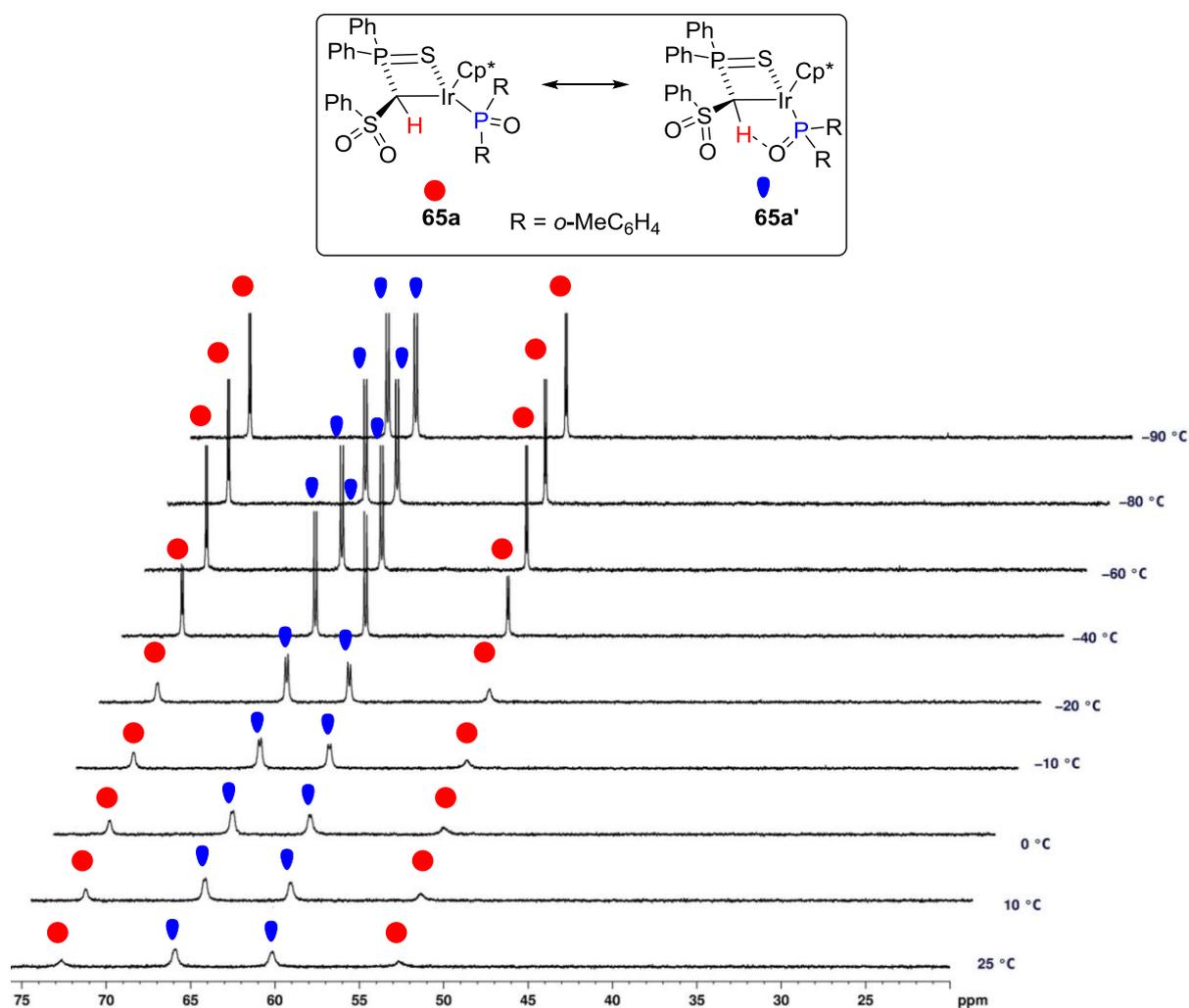


Abb. 3.3.10. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR Studien zu Komplex **65a**.

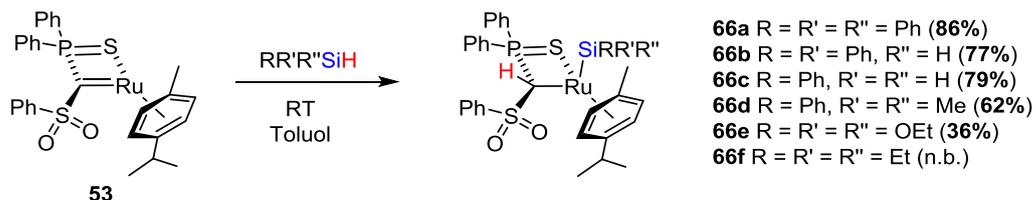
Insgesamt zeigten der Ruthenium- und der Iridium-Carbenkomplex dasselbe Reaktionsverhalten gegenüber P–H-Bindungen unter Protonierung der PCS-Brücke. Trotz des leicht hydridischen Charakters des Wasserstoffatoms in Phosphanen wurden regioselektiv Additionsprodukte gebildet, die vergleichbar mit denen der O–H- und N–H-Bindungsaktivierung waren. Daher werden in den folgenden Kapiteln Reaktivitätsstudien von **53** bzw. **55** gegenüber weiteren E–H-Bindungen vorgestellt, in denen dem Wasserstoffatom ein ausgeprägter hydridischer Charakter als in Phosphanen zugesprochen werden kann.

3.3.6 AKTIVIERUNG VON Si–H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX **53**^e

Bei den durchgeführten Studien bezüglich des Bindungsaktivierungspotentials der Ru=C-Doppelbindung lag der Fokus bisher hauptsächlich auf der Spaltung von E–H-Bindungen, in denen das Wasserstoffatom protischer Natur ist. Aufgrund der Polarisierung der Ru=C-Doppelbindung mit einem stark nukleophilen Carben-Kohlenstoffatom wurde jeweils die zu erwartende Reaktivität - nämlich die Protonierung des nukleophilen Kohlenstoffatoms der PCS-Einheit - vorgefunden. Für die Aktivierung von Molekülen, in denen das Wasserstoffatom der E–H-Einheit hydridischen Charakter besitzt, wäre eine entgegengesetzte Reaktivität bzw. Selektivität denkbar. Zur Überprüfung dieser These wurde das Reaktionsverhalten des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** gegenüber primären, sekundären und tertiären Silanen untersucht (Schema 3.3.9.). Nach Zugabe von einem Äquivalent Triphenylsilan zu einer violetten Lösung des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** in Toluol konnte nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur ein orangefarbenes Reaktionsgemisch erhalten werden. Mittels NMR-Spektroskopie konnte die selektive Bildung des Silylkomplexes **66a** bestätigt werden, der zudem in guten Ausbeuten von 86% isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Dabei äußerte sich die Si–H-Aktivierung in einer Hochfeldverschiebung des ³¹P{¹H}-NMR-Signals von 67.1 ppm (**53**) auf 41.3 ppm (**66a**). Schnellere Umsetzungen konnten mit weniger sterisch anspruchsvolleren Silanen (**66b–66f**) sowohl mit aromatischen als auch aliphatischen Substituenten beobachtet werden, wobei ein Farbumschlag nach orange bereits wenige Minuten nach Zugabe des Silans auf eine erfolgreich Si–H-Aktivierung hindeutete. In diesem Zusammenhang gelang zudem die Isolierung der analysenreinen Silylkomplexe **66b** ($\delta_P = 50.1$ ppm), **66c** ($\delta_P = 65.2$ ppm), **66d** ($\delta_P = 39.4$ ppm) und **66e** ($\delta_P = 60.9$ ppm) in in der Regel guten Ausbeuten [(77% (**66b**), 79% (**66c**), 62% (**66d**) und 36% (**66e**)]. Die Verbindung **66f** konnte zwar NMR-spektroskopisch aus der Reaktionslösung nachgewiesen (**66f**:

^e Reproduced from: J. Weismann, V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2015**, DOI: 10.1039/C5CC05201G, by permission of The Royal Society of Chemistry, <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/cc/c5cc05201g>.

$\delta_P = 53.2$ ppm), aufgrund eines reversiblen Reaktionsverhaltens in Lösung (**66f**, siehe unten) allerdings nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Schema 3.3.9. Aktivierung der Si–H-Bindung in primären, sekundären und tertiären Silanen.

Erstaunlicherweise handelte es sich bei den hier gebildeten Verbindungen nicht um Hydridokomplexe, bei denen der elektropositive Silyl-Rest an das nukleophile Kohlenstoffatom der PCS-Brücke gebunden ist. Stattdessen konnten unabhängig vom eingesetzten Silan Silylkomplexe isoliert werden, die analog zu den bereits vorgestellten O–H-, N–H- und P–H-Aktivierungsprodukten PCHS-Einheiten als Hauptstrukturmerkmal aufwiesen. Dies konnte eindeutig anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen nachgewiesen werden. So erschien das Proton der PCHS-Brücke charakteristisch in einem Bereich bei ca. 4 ppm und spaltete aufgrund der Kopplung mit dem Phosphor-Kern der Thiophosphoryl-Gruppe zu einem Dublett auf (die jeweiligen Zuordnungen und $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten sind in Kapitel 5.2.21 aufgeführt). In den jeweiligen $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten die Silicium-Kerne erwartungsgemäß als Dubletts mit $^3J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstanten von 11.3 (**66a**), 9.20 (**66b**), 7.68 (**66c**), 10.9 (**66d**) bzw. 8.63 Hz (**66e**) detektiert werden.

Von den Produkten **66a–66c** konnten zudem Kristalle durch Diffusion von *n*-Pentan in gesättigte Toluol- oder Dichlormethan-Lösungen erhalten werden, die eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen im Festkörper erlaubten (Abb. 3.3.12.). Diese bestätigten die bereits beschriebenen NMR-spektroskopischen Befunde und zeigten als charakteristisches Strukturmotiv jeweils eine PCHS-Einheit und einen metallgebundenen Silyl-Liganden. Die kristallographischen Details sind Tabelle 3.3.6. zu entnehmen. In Analogie zu den bereits diskutierten Molekülstrukturen der O–H-, N–H- und P–H-Aktivierungsprodukte (*vide supra*) bewirkt auch hier die Auflösung der Metall-Kohlenstoff-Doppel- zu einer Einfachbindung eine Verlängerung des Ru–C-Abstandes [Ru–C: **66a**: 2.194(2) Å, **66b**: 2.1859(2) Å, **66c**: 2.2102(2) Å] verglichen mit jenem in Ruthenium-Carbenkomplex **53**. Die gefundenen Ru–Si-Bindungslängen von 2.4168(7) Å (**66a**), 2.856(5) Å (**66b**) bzw. 2.3547(5) Å (**66c**) sind vergleichbar mit den Abständen in literaturbekannten Ruthenium-Silylkomplexen.^[55] Bei genauerer Betrachtung der zentralen S–P–C–Ru-Einheit fällt außerdem auf, dass diese mit Zunahme des sterischen Anspruchs des Silyl-Restes zunehmend von der Planarität abweicht. Demnach kann im phenylsubstituierten Derivat **66c** eine fast planare Anordnung detektiert werden, während sich die Abweichung in **66b** bis hin zu **66a** immer stärker ausprägt.

Dieser Trend lässt sich damit begründen, dass der räumliche Anspruch der Triphenylsilyl-Liganden den Diphenylthiophosphoryl-Substituenten zum Ausweichen zwingt, was zum Heraustreten der Phosphoryl-Einheit aus der Ebene führte. Letzteres konnte in **66c** kaum noch beobachtet werden.

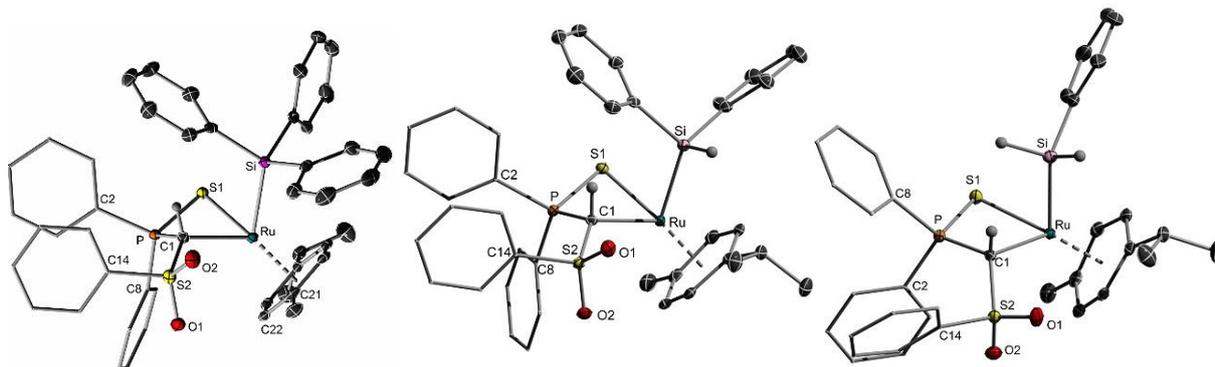


Abb. 3.3.12. Molekülstrukturen der Si-H-Aktivierungsprodukte **66a**, **66b** und **66c** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons und der Si-H-Atome sowie das Toluol-Solvenzmolekül (**66a**) wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **66a**: Ru–C1 2.194(2), Ru–Si 2.4168(7), Ru–S1 2.4454(6), S1–P 2.0091(8), S2–O1 1.4417(17), S2–O2 1.4478(17), S2–C1 1.750(2), P–C1 1.788(2), C1–Ru–Si 86.89(6), C1–Ru–S1 75.33(6), S2–C1–P 125.73(13), S2–C1–Ru 121.64(12), P–C1–Ru 90.85(10); **66b**: Ru–C1 2.1859(2), Ru–Si 2.856(5), Ru–S1 2.4520(4), S1–P 2.0146(6), S2–O1 1.4445(1), S2–O2 1.44450(1), S2–C1 1.7472(2), P–C1 1.7899(2), C1–Ru–Si 88.55(4), C1–Ru–S1 75.00(4), S2–C1–P 124.08(9), S2–C1–Ru 123.45(8), P–C1–Ru 92.95(7). **66c**: Ru–C1 2.2102(2), Ru–Si 2.3547(5), Ru–S1 2.4237(4), S1–P 2.0062(6), S2–O1 1.4403(1), S2–O2 1.4390(1), S2–C1 1.7616(2), P–C1 1.8006(2), C1–Ru–Si 84.70(4), C1–Ru–S1 79.34(4), S2–C1–P 121.71(9), S2–C1–Ru 115.87(8), P–C1–Ru 93.90(7).

Während die Si-H-Aktivierungsreaktionen mit aromatischen Silanen durchweg gute Ausbeuten (77-86%) lieferten, erwies sich die Isolierung und Charakterisierung des aliphatischen Silan-Adduktes **66f** als problematisch. Bei der Umsetzung des Ru-Carbenkomplexes **53** mit einem Überschuss an Triethylsilan konnte auch hier ein Farbumschlag von dunkelviolettschwarz nach orange und eine Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals zu höherem Feld ($\delta_{\text{P}} = 53.2$ ppm) beobachtet werden, was die Bildung des Silylkomplexes **66f** bestätigte. Nach Entfernen des überschüssigen Silans und erneutem Lösen stellte sich hierbei allerdings ein Gleichgewicht zwischen Carbenkomplex **53** und Additionsprodukt **66f** ein, analog zur O-H-Aktivierung (vgl. Kap. 3.3.1.). Im Falle von Triethylsilan lag jedoch bei Raumtemperatur das Gleichgewicht stark auf der Seite des Carbenkomplexes (**53**:**66f** = 64:36). Zur Untersuchung des reversiblen Reaktionsprozesses wurden VT-NMR-Studien durchgeführt. Jedoch konnte bei diesen keine eindeutige Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Produktseite detektiert werden. Auch durch Abkühlen der Probe auf bis zu -90 °C blieb das Edukt-/Produktverhältnis nahezu unverändert. Trotz der fehlgeschlagenen Isolierung von **66f** konnte mittels NMR-Spektroskopie

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

$[\delta_{\text{H}}(\text{PCHS}) = 3.10 \text{ ppm, } d, {}^2J_{\text{PH}} = 1.57 \text{ Hz}]$ auch bei der Reaktion mit aliphatischen Silanen ausschließlich die Bildung des Silyl- und nicht des Hydridokomplexes bei der Si–H-Bindungsaktivierung nachgewiesen werden. Gleiches gilt für die Umsetzung mit Triethoxysilan, bei der das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 61.4 \text{ ppm}$ und das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das charakteristische Dublett für das PCHS-Brückenproton bei $\delta_{\text{H}} = 5.07 \text{ ppm}$ (${}^2J_{\text{PH}} = 12.5 \text{ Hz}$) zeigten.

Tab. 3.3.6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Silylkomplexe **66a-66c**.

Parameter	Verbindung 66a	Verbindung 66b	Verbindung 66c
Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{PRuS}_2\text{Si}\cdot 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$	$\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{PRuS}_2\text{Si}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{PRuS}_2\text{Si}$
Formelmasse	912.15 g·mol ⁻¹	789.99 g·mol ⁻¹	713.9 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 9.3712(7) \text{ Å}$	$a = 11.7262(4) \text{ Å}$	$a = 19.0170(9) \text{ Å}$
	$b = 13.5265(9) \text{ Å}$	$b = 12.1957(4) \text{ Å}$	$b = 8.5520(4) \text{ Å}$
	$c = 17.6717(12) \text{ Å}$	$c = 13.2281(4) \text{ Å}$	$c = 20.5995(10) \text{ Å}$
	$\alpha = 97.379(2)^\circ$	$\alpha = 87.934(1)^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 97.740(2)^\circ$	$\beta = 75.058(1)^\circ$	$\beta = 105.150(2)^\circ$
	$\gamma = 101.302(2)^\circ$	$\gamma = 82.308(1)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2148.8(3) Å ³	1811.33(1) Å ³	3233.7(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 2$	$Z = 4$
berechnete Dichte	1.410 g·cm ⁻³	1.448 g·cm ⁻³	1.466 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.568 mm ⁻¹	0.661 mm ⁻¹	0.732 mm ⁻¹
F(000)	946	816	1472
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.27 x 0.23 x 0.07 mm ³	0.14 x 0.14 x 0.04 mm ³
Messbereich Θ	3.11 bis 25.00°	1.59 bis 26.42°	1.30 bis 26.42°
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$	$-14 \leq h \leq 14$	$-23 \leq h \leq 23$
Anzahl gemessener Reflexe	25734	21753	50602
unabhängige Reflexe	7520 ($R_{\text{int}} = 0.0359$)	6374 ($R_{\text{int}} = 0.0142$)	6636 ($R_{\text{int}} = 0.0528$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	7520/42/558	6374/1/440	6636/0/390
Goodness-of-fit on F^2	1.051	1.035	1.019
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0287, wR_2 = 0.0756$	$R_1 = 0.0199, wR_2 = 0.0507$	$R_1 = 0.0201, wR_2 = 0.0504$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0359, wR_2 = 0.0804$	$R_1 = 0.0213, wR_2 = 0.0516$	$R_1 = 0.0247, wR_2 = 0.0528$
Restelektronendichte	0.569 und -0.524 e Å ⁻³	0.555 und -0.415 e Å ⁻³	0.447 und -0.294 e Å ⁻³

In diesem Zusammenhang kam die Frage nach dem Reaktionsmechanismus auf. Aufgrund der Selektivität und teilweise sehr raschen Bildung der Aktivierungsprodukte konnten bisher NMR-spektroskopisch keine Intermediate nachgewiesen werden. Allerdings konnte der Reaktionsablauf mithilfe theoretischer Rechnungen, basierend auf einem Methylsubstituierten Modellsystem von **53** und PhSiH_3 sowie Me_3SiH , aufgeklärt werden (Abb. 3.3.13.). Bei der Aktivierung beider Silane handelt es sich um exergonische Reaktionen, wobei der Energiegewinn für PhSiH_3 ($\Delta G = -93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) höher ist als jener für Me_3SiH ($\Delta G = -63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dieser Befund ist im Einklang mit der beobachteten Reversibilität der Reaktion mit Et_3SiH . Des Weiteren lieferten die Rechnungen deutlich höhere Energien für die Hydrido- (PhSiH_3 : $-54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Me_3SiH : $-51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als für die Silylkomplexe (-93 bzw. $-63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), was die selektive Bildung letzterer erklärt. Im Gegensatz zu den bereits diskutierten O–H- und N–H-Bindungsaktivierungen, die über eine konzertierte 1,2-Addition entlang der $\text{Ru}=\text{C}$ -Bindung erfolgten, findet die Si–H-Aktivierung jedoch über zwei Reaktionsschritte statt: (1) oxidative Addition der Si–H-Bindung ans Ruthenium-Zentrum und (2) Hydrid-Transfer zum zentralen Kohlenstoffatom des Liganden. Ein Übergangszustand für eine konzertierte Si–H-Addition entlang der $\text{M}=\text{C}$ -Bindung konnte dabei nicht lokalisiert werden. Alle Optimierungsversuche derartiger Übergangszustände führten zur oxidativen Addition. Diese zeigte eine Barriere von nur 81 bzw. 85 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und spricht für die experimentell beobachtete rasche Aktivierung der Si–H-Bindung. Der abschließende Hydrid-Transfer vom Ruthenium- auf das Ligand-Kohlenstoffatom ist energetisch nahezu neutral und führt schließlich zur Bildung der Silylkomplexe (**pro**).

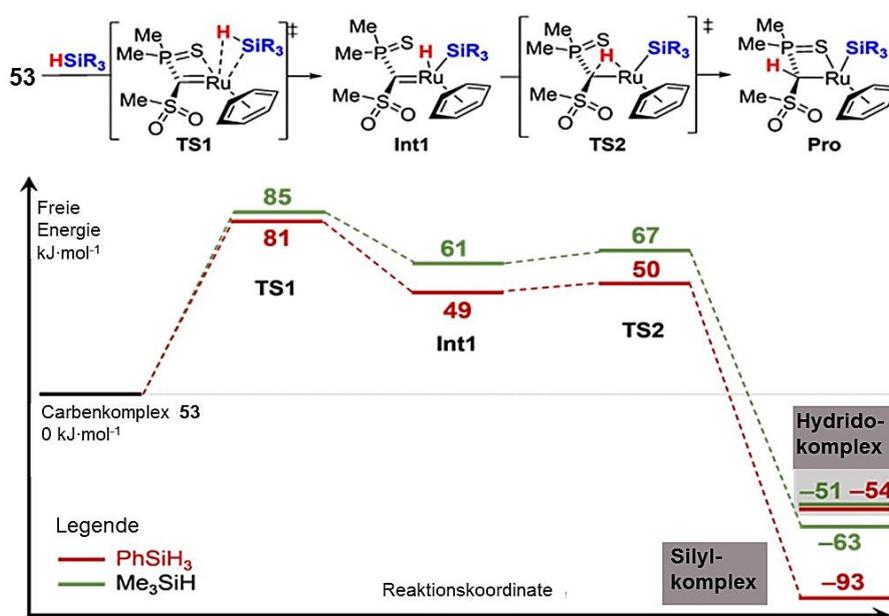
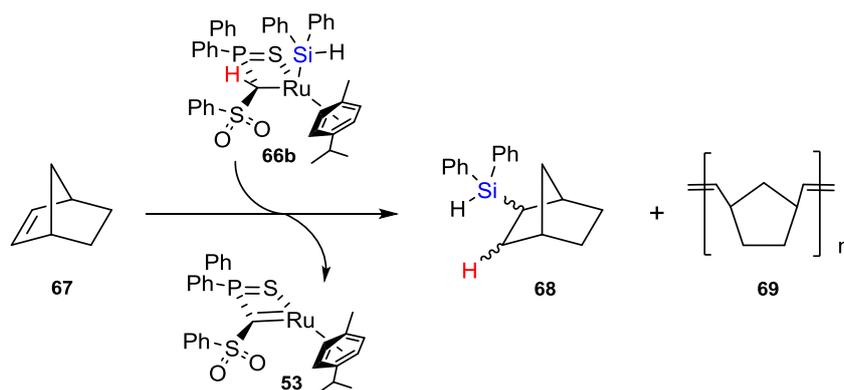


Abb. 3.3.13. Berechneter Reaktionsmechanismus und Reaktionsprofil der Si–H-Aktivierung in PhSiH_3 und Me_3SiH mit einem Modellsystem von **53** [M062x//6-311+G(d,p)/LANL2TZ(f)].

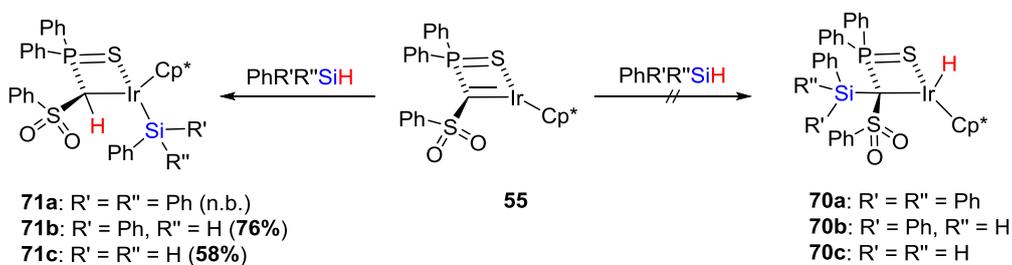
Die Übergangsmetallkatalysierte Übertragung von Silyl-Gruppen auf ungesättigte Verbindungen erfährt aufgrund der großen Bedeutung von organischen, siliciumhaltigen Verbindungen sowohl in der Industrie als auch der akademischen Forschung ein reges Forschungsinteresse. Seit der Einführung des platinhaltigen Speier-Katalysators (Hexachloroplatinsäure, H_2PtCl_6 , in *iso*-Propanol) in den 1950ern^[56] konnten mannigfaltige Hydrosilylierungskatalysatoren etabliert werden. Ein Beispiel stellt u.a. *Tilley's* Ruthenium-Silylenkomplex $[\text{Cp}^*(\text{iPr}_3\text{P})(\text{H})_2\text{-RuSi}(\text{H})\text{Ph}\cdot\text{Et}_2\text{O}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dar.^[57] Darauf aufbauend lag es nahe, die synthetisierten Silylkomplexe hinsichtlich ihres Potentials zur Übertragung der Silyl-Gruppen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang lag der Fokus auf der Hydrosilylierung von Olefinen wie bspw. Norbornen. In einem ersten Testversuch wurde der Diphenylsilyl-substituierte Komplex **66b** in C_6D_6 gelöst und mit einem Überschuss Norbornen versetzt. Dabei konnte bei Raumtemperatur keine Farbänderung des Reaktionsgemisches beobachtet und NMR-spektroskopisch keine Umsetzung festgestellt werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 60 °C hingegen führte über Nacht zu einer Verdunkelung der anfangs orangefarbenen Reaktionslösung nach dunkelbraun. Dabei zeigte die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches die Entstehung des Metatheseprodukts der Ringöffnungspolymerisation (ROMP) von Norbornen (**69**) als Hauptprodukt (Schema 3.3.10.). Das gewünschte Hydrosilylierungsprodukt **68** konnte hingegen eindeutig mittels GC/MS-Analytik nachgewiesen werden.



Schema 3.3.10. Hydrosilylierung von Norbornen mit **66b**.

Die Bildung des ROMP-Produktes **69** konnte dabei durch Vergleich der charakteristischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum mit Literaturwerten eindeutig bestätigt werden (Abb. 3.3.14.).^[58] Aufgrund der nahezu selektiven Entstehung von **69** wurde Carbenkomplex **53** auf seine Reaktivität gegenüber Norbornen untersucht. Auch hier konnte bei 60 °C das ROMP-Produkt ^1H -NMR-spektroskopisch als Hauptkomponente neben Zeretzungsprodukten nachgewiesen werden. Eine Übertragung der beobachteten Reaktivität von **53** auf weitere Alkene und Alkine muss hierbei noch in folgenden Arbeiten untersucht werden. Da im Verlauf der Hydrosilylierung Komplex **53** erwartungsgemäß

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Schema 3.3.11. Si–H-Bindungsaktivierung in primären, sekundären und tertiären Silanen; rechts: erwartete Reaktivität, links: tatsächlich gebildete Produkte.

Entgegen dieser Erwartungen kam es auch analog zum Rutheniumkomplex **53** im Falle der Si–H-Aktivierung mit **55** zur Bildung von Additionsprodukten (**71a-71c**), die jenen der N–H- und P–H-Aktivierung entsprachen. Die Umsetzung einer dunkelroten Toluol-Lösung von **55** mit Triphenyl-, Diphenyl- oder Phenylsilan bei Raumtemperatur resultierte innerhalb weniger Minuten in einer Aufhellung der Reaktionslösung nach gelb-orange. Dabei zeigten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsansätze jeweils die selektive Bildung einer neuen Spezies mit einem relativ zu Carbenkomplex **55** ($\delta_{\text{P}} = 76.1$ ppm) hochfeldverschobenerem Signal bei $\delta_{\text{P}} = 62.7$ ppm (**71a, 71c**) bzw. $\delta_{\text{P}} = 60.5$ ppm (**71b**). In den ^1H -NMR-Spektren der gebildeten Verbindungen **71a-71c** konnten die PCHS-Wasserstoffbrückenatome bei tiefem Feld mit chemischen Verschiebungen von 6.13 ppm (**71a**; $^2J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz), 5.48 ppm (**71b**; $^2J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz) bzw. 5.37 ppm (**71c**; $^2J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz) detektiert werden. Hierbei lagen die Signalverschiebungen der Wasserstoffatome in einem ähnlichen Bereich wie diejenigen anderer Aktivierungsprodukte (siehe oben) und gaben somit einen eindeutigen Hinweis auf die Bildung der Produkte **71a-71c** anstelle der Hydridokomplexe **70a-70c**. Dies konnte außerdem durch das Fehlen von hydridischen Wasserstoffatomen im Hochfeldbereich bestätigt werden. Zudem konnten in den ^1H -NMR-Spektren von **71b** und **71c** die Silicium-gebundenen Wasserstoffatome bei $\delta_{\text{H}} = 5.24$ ppm (**71b**) als Singulett bzw. bei $\delta_{\text{H}} = 4.37$ und 4.46 ppm (**71c**) als Dubletts eindeutig gefunden werden. Eine weitere Charakterisierung der Silylkomplexe erfolgte mittels $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Hier konnte je ein Dublett bei $\delta_{\text{Si}} = 0.56$ ppm ($^3J_{\text{SiP}} = 6.25$ Hz) (**71b**) bzw. bei $\delta_{\text{Si}} = -18.8$ ppm ($^3J_{\text{SiP}} = 7.61$ Hz) (**71c**) detektiert werden. Während die Derivate **71b** und **71c** als orangefarbene bzw. gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 76% (**71b**) bzw. 58% (**71c**) isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert werden konnten, gelang die Isolierung von **71a** nicht (siehe unten). Außerdem konnten von **71b** Einkristalle erhalten werden, die eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung ermöglichten und den finalen Beweis bezüglich der Regioselektivität der Si–H-Aktivierung mit **55** lieferten.

Verbindung **71b** kristallisiert in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, wobei im Festkörper nur das $R_{\text{C}}\text{Si}_{\text{r}}$ -Diastereomer vorliegt. In Analogie zu zuvor diskutierten

Molekülstrukturen der Iridium-Additionsprodukte (siehe oben) lässt sich auch hier eine *cis*-Anordnung der ehemaligen Si–H-Einheit erkennen. Die durch die Si–H-Aktivierung bedingte Aufhebung der Ir=C-Doppelbindung spiegelt sich auch hier zum einen in der Pyramidalisierung des zentralen Kohlenstoffatoms und zum anderen in der Verlängerung der Ir–C-Bindung von 1.963(3) Å im Carbenkomplex **55** auf 2.175(2) Å wider. Die Ir–Si-Bindungslänge liegt mit 2.3428(8) Å im Bereich bekannter Iridium-Silylkomplexe.^[59]

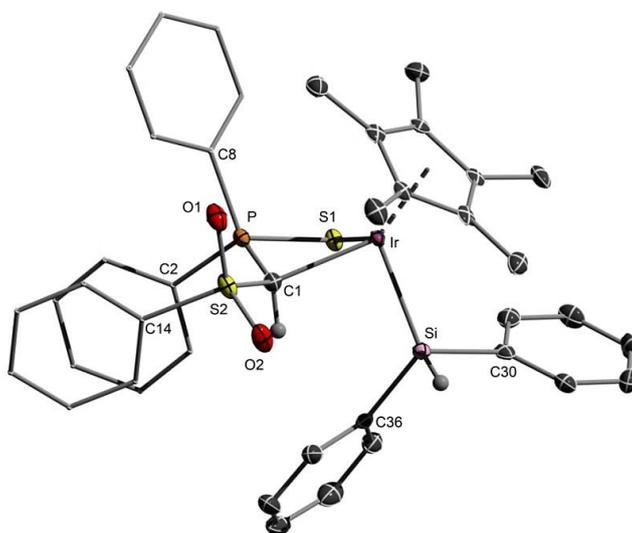


Abb. 3.3.15. Molekülstruktur des Aktivierungsproduktes **71b** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ir–C1 2.175(2), Ir–Si1 2.3428(8), Ir–S1 2.4388(7), S2–O2 1.437(2), S2–O1 1.4488(19), S2–C1 1.756(2), P–C1 1.795(2); S2–C1–P 124.64(14), S2–C1–Ir 121.87(13), P–C1–Ir 93.96(10).

Interessanterweise wurde bei der Darstellung des SiPh₃-Derivats **71a** ($\delta_P = 62.7$ ppm, *o*^δ-Toluol) bei längeren Reaktionszeiten bei Raumtemperatur die selektive Bildung einer weiteren Verbindung beobachtet. Im Gegensatz zu den zwei weiteren Si–H-Aktivierungsprodukten **71b** und **71c** konnte dieser Komplex daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden. Der Zersetzungsprozess von **71a** wurde mittels ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Abbildung 3.3.16. zeigt den Verlauf dieser Umsetzung. Um die Geschwindigkeit der Umsetzung zu verringern, wurde dabei mit einem Unterschuss an Triphenylsilan (ca. 0.4 eq) gearbeitet.

Die NMR-Spektren ließen eine zunächst sehr langsame Reaktion des Iridium-Carbenkomplexes **55** mit Triphenylsilan bei Raumtemperatur erkennen: nach 3 h konnte nur ein sehr geringfügiger Umsatz des Startmaterials ($\delta_P = 75.6$ ppm, dunkelrote Raute) zum Aktivierungsprodukt ($\delta_P = 62.7$ ppm, roter Punkt) detektiert werden. Dieser nahm zwar mit steigender Reaktionszeit zu, allerdings konnte nach zwei Tagen die Entstehung einer neuen

Verbindung ($\delta_P = 62.2$ ppm, gelb markiert) beobachtet werden, die sich bereits bildete, bevor eine vollständige Umsetzung des Carbenkomplexes **55** zum Additionsprodukt **71a** stattgefunden hatte. Nach fünf Tagen konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum fast nur noch die neue Spezies detektiert werden. Das dazugehörige ^1H -NMR-Spektrum belegte hierbei die Bildung von „freiem“ Ph_3SiH , sodass es sich bei der unbekannten Verbindung nicht um einen Silyl-substituierten Iridiumkomplex handeln konnte.

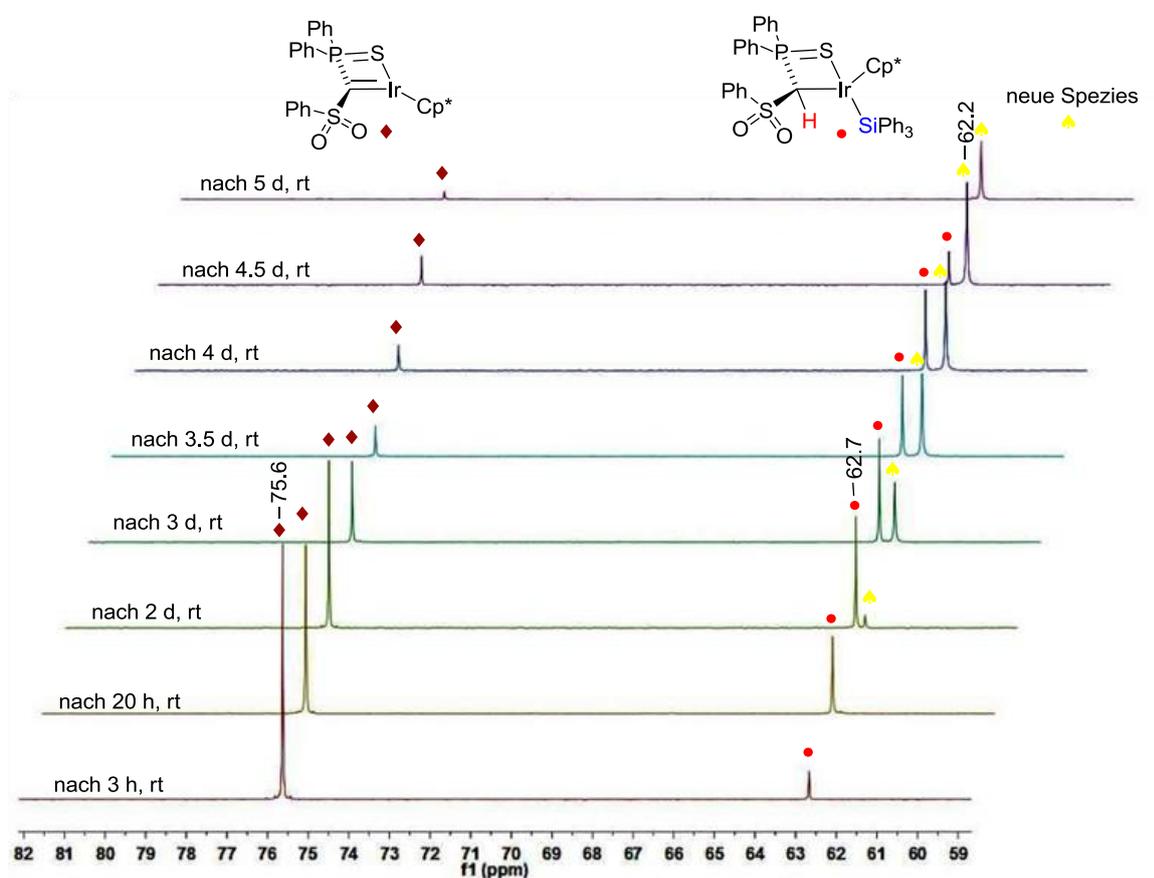
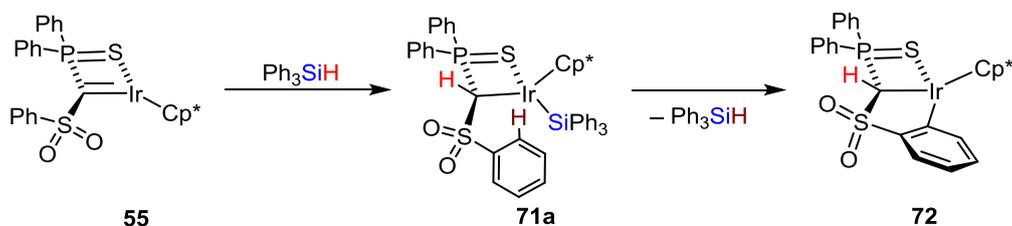


Abb. 3.3.16. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Verlauf der Bildung und Zersetzung von **71a** mit substöchiometrischen Mengen Ph_3SiH .

Zudem konnte die neue Verbindung ebenfalls innerhalb weniger Stunden bei 80°C selektiv mit katalytischen Mengen an Ph_3SiH synthetisiert werden. Unter Verwendung stöchiometrischer Mengen Ph_3SiH war die Umsetzung innerhalb weniger Stunden auch bei Raumtemperatur vollständig. Der Komplex erwies sich als äußerst unlöslich sowohl in Toluol als auch in Benzol, sodass dieser bereits aus der NMR-Lösung auskristallisierte und isoliert werden konnte. Dies erlaubte eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung, wodurch die unbekannte Verbindung als das cyclometallierte Produkt **72** identifiziert werden konnte (Schema 3.3.12.).



Schema 3.3.12. Bildung des cyclometallierten Iridiumkomplexes **72**.

Bei der Bildung von **72** fand ausgehend von dem intermediär gebildeten Si–H-Additionsprodukt **71a** eine *ortho*-Metallierung an der Phenyl-Gruppe der Sulfonyl-Einheit statt. Dabei kommt es zur Abspaltung von Triphenylsilan, was mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde bestätigt werden konnte. Derartige Cyclometallierungsprodukte sind in der Chemie Methandiid-basierter Übergangsmetall-Carbenkomplexe durchaus bekannt. So wurden in der Literatur einige Beispiele für Methandiid-basierte Ruthenium-Carbenkomplexe beschrieben, die eine Cyclometallierung eingehen (siehe Kap. 3.2.3.)^[36f,37] Ein wesentlicher Unterschied zum Iridium-System **55** besteht jedoch darin, dass im Falle des Rutheniumkomplexes die C–H-Aktivierung ausgehend vom Carbenkomplex ohne Zugabe von Additiven erfolgte. Dies trifft jedoch nicht für den Ir-Carbenkomplex **55** zu, der selbst nach längerem Erhitzen auf bis zu 110 °C keine Bildung von **72** erkennen ließ. Hierbei trat lediglich Zersetzung zum zweifach protonierten Liganden **20** auf.

In der Molekülstruktur von Verbindung **72** (trikline Raumgruppe $P\bar{1}$) fungiert das Methanid als S,C,C-Ligand unter Ausbildung einer „Klavierstuhl“-Geometrie des Iridium-Zentrums (Abb. 3.3.17.). Des Weiteren ist auch hier eine verlängerte Ir–C-Bindung von 2.149(3) Å – verglichen mit der im Iridium-Carbenkomplex **55** – zu finden. Zudem beweist die Molekülstruktur eindeutig, dass die Metallierung selektiv am Phenyl-Substituenten der Sulfonyl-Einheit stattgefunden hat und nicht, wie es ebenfalls denkbar wäre, an einer Phenyl-Gruppe der Thiophosphoryl-Gruppe. Die bevorzugte Deprotonierungsposition lässt sich mit der freien Drehbarkeit des Sulfonyl-Restes erklären, da hier kein Sauerstoffatom an das Iridium-Fragment in **55** koordiniert. Die C–H-Aktivierung an einer phosphorgebundenen Phenyl-Gruppe wäre energetisch ungünstiger, da hier zunächst die Ir–S-Bindung gespalten werden müsste, bevor die Ausrichtung eines Phenyl-Substituenten zum Metall-Fragment die Aktivierung ermöglichen könnte. Dies konnte auch in weiteren Experimenten bei hohen Temperaturen bestätigt werden, in denen sich das cyclometallierte Produkt **72** als äußerst stabil erwies und die Bildung eines zweiten Cyclometallierungsproduktes ausgeschlossen werden konnte.

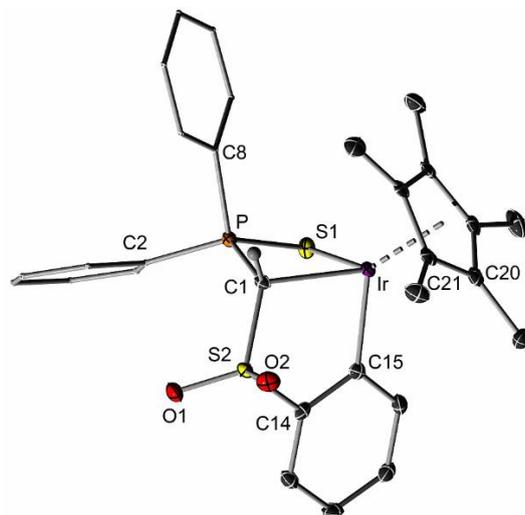


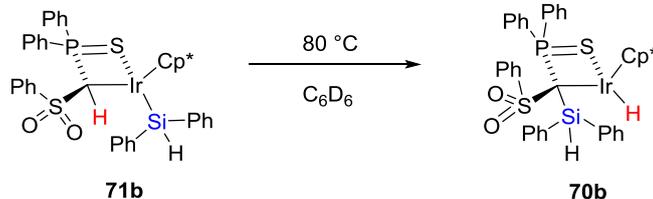
Abb. 3.3.17. Molekülstruktur des Cyclometallierungsprodukts **72** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ir–C1 2.149(3), Ir–C15 2.060(3), Ir–S1 2.4536(9), S2–O2 1.452(2), S2–O1 1.453(2), S2–C1 1.771(3), P–C1 1.790(3); S2–C1–P 122.7(2), S2–C1–Ir 110.4(2), P–C1–Ir 91.9(1).

Da sich die zwei anderen Silyl-Derivate **71b** und **71c** im Gegensatz zu **71a** als bei Raumtemperatur stabile und isolierbare Verbindungen erwiesen, kann für die Instabilität von **71a** vermutlich der sterische Anspruch der Triphenylsilyl-Gruppe verantwortlich gemacht werden. Dadurch kann eine Deprotonierung der Phenyl-Gruppe unter Abspaltung von Triphenylsilan begünstigt ablaufen. Erstaunlicherweise konnte eine analoge Reaktivität für Komplex **71c** bei Erhöhung der Temperatur beobachtet werden. Hierbei konnte nach Erhitzen auf 80 °C ebenfalls die Bildung des cyclometallierten Komplexes **72** unter Abspaltung von Phenylsilan gefunden werden.

Im Gegensatz dazu konnte für die Diphenylsilyl-substituierte Verbindung **71b** bei hohen Temperaturen (80 °C) keine Cyclometallierung, sondern die Bildung des Hydridokomplexes **70b** beobachtet werden (Schema 3.3.13.). Seine Bildung konnte nach 18-stündigem Erhitzen einer Lösung von **71b** in C₆D₆ im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch das Auftreten eines neuen Signals bei δ_P = 62.3 zu etwa 40% bestätigt werden. Dabei wurden auch Nebenprodukte, wie bspw. der zweifach protonierte Ligand **20** und weitere, undefinierbare Verbindungen detektiert. Charakteristisch war außerdem das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung. Hierbei konnte die Entstehung eines neuen, hochfeldverschobenen Dubletts bei δ_H = –14.9 ppm (³J_{PH} = 40.2 Hz; C₆D₆) beobachtet werden, welches dem hydridischen Wasserstoffatom in **70b** zugeordnet werden konnte. Zudem konnte im Protonenspektrum kein PCHS-Brückenproton mehr gefunden werden. Das Silicium-gebundene Wasserstoffatom erschien als charakteristisches Signal bei δ_H = 4.56 ppm und spaltete aufgrund der ³J_{PH}-Kopplung von 3.26 Hz zu einem Dublett auf. Insgesamt sprechen die charakteristische Hochfeldverschiebung und das Fehlen des vorherigen PCHS-Brückenatoms für die Bildung

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

des Hydridokomplexes **70b**. Bei den gemachten Aussagen handelt es sich schlussendlich nur um eine Annahme basierend auf NMR-spektroskopischen Daten. Eine Isolierung und vollständige Charakterisierung zum eindeutigen Nachweis von **70b** und mechanistische Studien stehen noch aus.



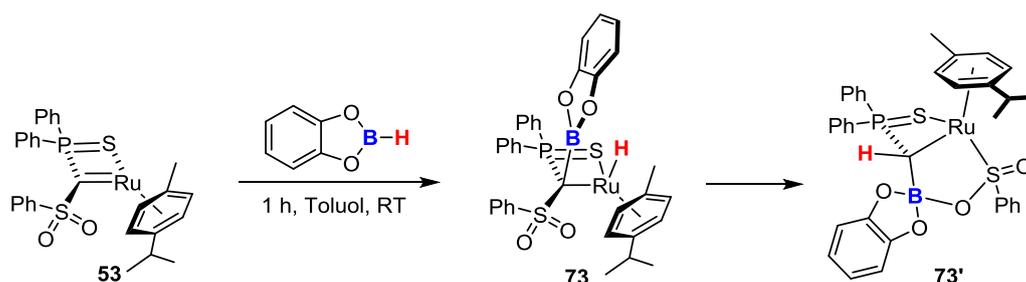
Schema 3.3.13. Vermutete Reaktivität von **71b** bei hohen Temperaturen.

Tab. 3.3.7. Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Silylkomplexes **71b** und von **72**.

Parameter	Verbindung 71b	Verbindung 72
Summenformel	C ₄₁ H ₄₂ IrO ₂ PS ₂ Si	C ₂₉ H ₃₀ IrO ₂ PS ₂
Formelmasse	882.13 g·mol ⁻¹	697.82 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension	<i>a</i> = 11.5635(11) Å	<i>a</i> = 11.1798(11) Å
	<i>b</i> = 14.6143(14) Å	<i>b</i> = 11.1962(11) Å
	<i>c</i> = 21.630(2) Å	<i>c</i> = 11.4825(11) Å
	α = 90°	α = 99.467(3)°
	β = 90°	β = 105.272(3)°
	γ = 90°	γ = 105.876(3)°
Zellvolumen	3655.3(6) Å ³	1289.6(2) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 2
berechnete Dichte	1.603 g·cm ⁻³	1.797 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	3.879 mm ⁻¹	5.427 mm ⁻¹
F(000)	1768	688
Kristallgröße	0.17 x 0.12 x 0.08 mm ³	0.29 x 0.18 x 0.05 mm ³
Messbereich Θ	1.68 bis 26.44°	1.90 bis 26.44°
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	39569	17332
unabhängige Reflexe	7467 (<i>R</i> _{int} = 0.0396)	5298 (<i>R</i> _{int} = 0.0235)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Restraints/Parameter	7467/0/442	5298/0/321
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.016	1.090
endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0174, <i>wR</i> ₂ = 0.0416	<i>R</i> ₁ = 0.0149, <i>wR</i> ₂ = 0.0392
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0186, <i>wR</i> ₂ = 0.0421	<i>R</i> ₁ = 0.0166, <i>wR</i> ₂ = 0.0620
Restelektronendichte	1.261 und -0.959 e·Å ⁻³	0.680 und -0.671 e·Å ⁻³

3.3.8 AKTIVIERUNG VON B–H-BINDUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX **53**

Nachdem die Si–H-Bindungsaktivierung trotz stark hydridischem Charakter des Wasserstoffatoms in Silanen zur Protonierung des nukleophilen Carben-Kohlenstoffatoms und nicht zur Ausbildung eines Hydridokomplexes führte, wurde das Reaktionsverhalten von **53** auf Substrate mit noch hydridischeren Wasserstoffatomen übertragen. Entsprechend wurde die Reaktivität der Ru=C-Bindung gegenüber den B–H-Bindungen in Catechol- und Pinakolboran sowie verschiedenen Boran-Lewis-Basen-Addukten untersucht. Dabei verliefen die Umsetzungen i.A. bei Raumtemperatur sehr schnell ab, was sich durch eine rasche Aufhellung von violett nach gelb-orange bemerkbar machte. Zudem bestätigten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der jeweiligen Reaktionsansätze die Bildung neuer phosphorhaltiger Verbindungen. Je nach Art des Substrates konnten jedoch stark voneinander abweichende NMR-Signale detektiert werden, die keinen einheitlichen Trend bezüglich der B–H-Bindungsaktivierung erkennen ließen und die Entstehung unterschiedlicher Aktivierungsprodukte andeuteten. So führte die Reaktion von Carbenkomplex **53** mit Catecholboran zur Bildung einer Spezies mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta_{\text{p}} = 64.1$ ppm, während das Hauptprodukt der Aktivierung von Pinakolboran ein Signal bei $\delta_{\text{p}} = 7.02$ ppm zeigte. Bei der Umsetzung von **53** mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ oder $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ wiederum zeigten die ^{31}P -NMR-Spektren ein breites Signal bei $\delta_{\text{p}} = 31.1$ ppm. Des Weiteren erwiesen sich die gebildeten Verbindungen als in Lösung instabil und zersetzten sich teilweise bereits während der Aufarbeitung, was deren Isolierung und vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung erheblich erschwerte. So konnte bspw. im Falle der B–H-Aktivierung in Catecholboran die Entstehung des Hydridokomplexes **73** zwar mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen (Abb. 3.3.18.), dessen vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung aufgrund von Zersetzungsprozessen in Lösung zu bspw. **73'** nicht durchgeführt werden (Schema 3.3.14.). Dabei sollte erwähnt werden, dass die Bildung des Zersetzungsproduktes **73'** bisher nur einmal beobachtet wurde, die Synthese jedoch noch nicht reproduziert werden konnte.



Schema 3.3.14. B–H-Bindungsaktivierung in verschiedenen Boranen.

Wie bereits erwähnt, führte die Aktivierung der B–H-Bindung in Catecholboran zur Bildung des Hydridokomplexes **73**, wie es aufgrund der Polaritäten der B–H- und Ru–C-Bindung zu erwarten war. Dabei konnte nach Zugabe eines Überschusses an Catecholboran zu einer Lösung des Carbenkomplexes **53** in Toluol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten eine Verfärbung von violett nach braun-orange beobachtet werden. Ein vollständiger Umsatz von **53** konnte mithilfe des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums nachgewiesen werden, welches ein neues Signal bei $\delta_{\text{P}} = 64.1$ ppm zeigte und Komplex **73** als Hauptprodukt zugeordnet werden konnte. Zudem konnte anhand der charakteristischen chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 31.6$ ppm der zweifach protonierte Ligand **20** als Nebenprodukt (ca. 10%) detektiert werden, was auf Zersetzungsprozesse der neu gebildeten Spezies in Lösung hindeutete. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte das Hydrid-Signal bei $\delta_{\text{H}} = -6.89$ ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6.00 Hz eindeutig gefunden werden und bestätigte die Bildung des Hydridokomplexes **73**. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte neben nicht umgesetzten Catecholboran zusätzlich ein für **73** charakteristisches verbreitertes Signal bei $\delta_{\text{B}} = 15.3$ ppm.

Durch langsames Abdampfen von Toluol konnten Kristalle von **73** erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Alle weiteren kristallographischen Details sowie ausgewählte Bindungslängen sind Abbildung 3.3.18. und Tabelle 3.3.8. zu entnehmen. Die Molekülstruktur beweist eindeutig die Borierung der PCS-Brücke unter Hydrierung des Ruthenium-Zentrums. Das Boratom ist nicht wie erwartet planar koordiniert, sondern stark pyramidalisiert mit einem sehr kleinen C1–B–Ru-Winkel von $61.63(16)^\circ$. Der Ru–B-Abstand ist mit $2.454(4)$ Å relativ lang und deutet auf eine eher schwache Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen hin. Da der Hydrido-Ligand nicht in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert werden konnte, wurde dieser mit einem aus DFT-Rechnungen

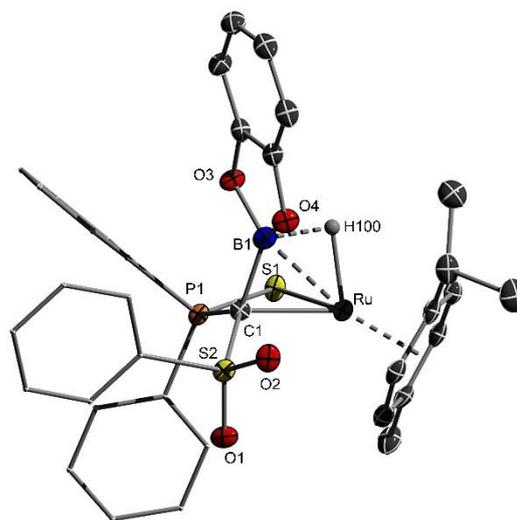
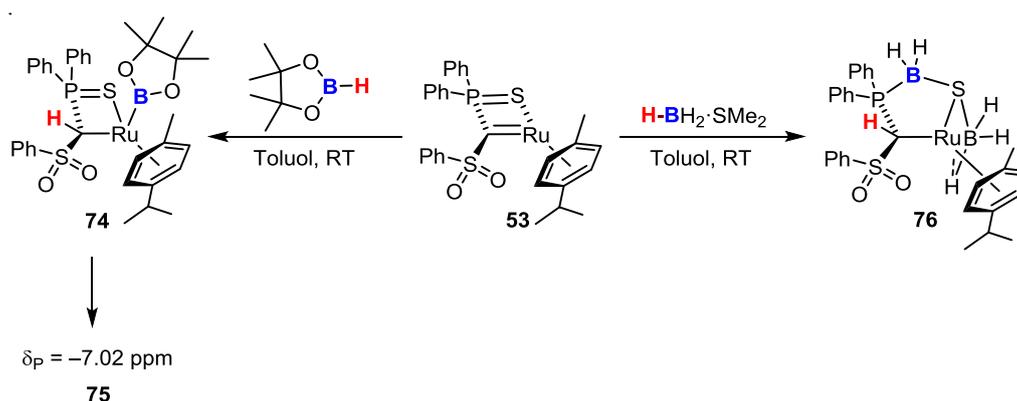


Abb. 3.3.18. Molekülstruktur des CatB–H-Aktivierungsproduktes **73**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ru–C1 2.198(3), Ru–S1 2.4377(9), Ru–B 2.454(4), S2–O1 1.439(2), S2–O2 1.447(2), C1–B–Ru 61.63(16), C1–Ru–S1 77.84(8), S2–C1–P 120.39(18), S2–C1–Ru 115.64(16), B1–C1–Ru 79.20(18).

ermittelten Abstand ans Metall gerechnet. Die Energieoptimierungen des Komplexes mit *cis*- und *trans*-Anordnung des Boryl- und Hydrido-Liganden ergaben dabei nur für eine *cis*-Anordnung die im Kristall gefundene Pyramidalisierung des Boratoms. Daher wurde auch in der Molekülstruktur eine derartige *cis*-Stellung angenommen. Demzufolge lässt sich als charakteristisches Strukturmotiv ein C–B–H–Ru-Vierring formulieren, in dem das Hydrid die

verbrückende Einheit zwischen Bor- und Rutheniumatom darstellt. Dies ist vergleichbar mit der Molekülstruktur eines von *Peters* und Mitarbeitern publizierten Rutheniumkomplexes, in dem das Hydrid eine vergleichbare Funktion einnimmt und eine Brücke zwischen Bor- und Rutheniumatom bildet.^[60] Den Grund für die gefundene Pyramidalisierung des Boratoms in **73** lieferte zudem die NBO-Analyse. Diese zeigte, dass die Abwinkelung des Boratoms auf einer Wechselwirkung des freien Orbitals am Bor mit dem bindenden Orbital der Ru–H-Bindung beruht.

Die Aktivierung der B–H-Bindung in Pinakolboran führte zur selektiven Bildung eines anderen Produktes mit einer chemischen Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR bei $\delta_{\text{P}} = -7.40$ ppm, dessen Struktur bisher weder spektroskopisch noch röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden konnte (Schema 3.3.15.).



Schema 3.3.15. B–H-Bindungsaktivierung mit **53** in Pinakolboran (links) und $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (rechts).

Mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^{11}B - und ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen des Reaktionsprozesses bei Raumtemperatur konnte jedoch die Bildung des Aktivierungsproduktes **74** eindeutig nachgewiesen werden, welches bereits wenige Minuten nach Zugabe des Borans entsteht (Abb. 3.3.19.) Dabei konnte Verbindung **74** durch ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta_{\text{P}} = 72.6$ ppm und ein breites Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{B}} = 48.7$ ppm charakterisiert werden. Dabei liegt das ^{11}B -NMR-Signal in einem vergleichbaren Bereich wie diejenigen literaturbekannter Ruthenium-Pinakolborylkomplexe.^[61] Dass hierbei kein zu **73** analoger Hydridokomplex gebildet wurde, konnte zudem eindeutig mithilfe ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen gezeigt werden, wobei kein Signal für ein hydridisches Wasserstoffatom mit einer charakteristischen Verschiebung zu hohem Feld gefunden wurde, jedoch ein für das PCHS-Brückenproton charakteristisches Signal bei $\delta_{\text{H}} = 5.16$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PH}} = 8.81$ Hz. Allerdings erwies sich **74** als instabil und setzte sich bereits nach etwa zwei Stunden in eine unbekannte Verbindung **75** mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta_{\text{P}} = -7.20$ ppm um. Nach etwa 24 h konnte ein vollständiger und selektiver Umsatz von **74** zu **75** beobachtet werden, der von einer Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von $\delta_{\text{B}} = 48.7$ ppm

(**74**) zu $\delta_B = 35.4$ ppm (br., **75**) begleitet wurde. Zudem zeigte das ^1H -NMR-Spektrum kein Signal mehr, das auf eine protonierte PCS-Einheit hindeutete. Jedoch konnte auch kein hydridisches Wasserstoffatom eindeutig nachgewiesen werden. Alle weiteren charakteristischen Protonen, wie die des koordinierenden Cymol- und des Pinakol-Liganden, konnten allerdings eindeutig detektiert werden. Aufgrund dessen kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der unbekanntem Verbindung **75** um ein organisches, phosphorhaltiges Zersetzungsprodukt handelt. Eine Isolierung und vollständige Charakterisierung gelang aufgrund der hohen Instabilität von **75** in Lösung bisher nicht.

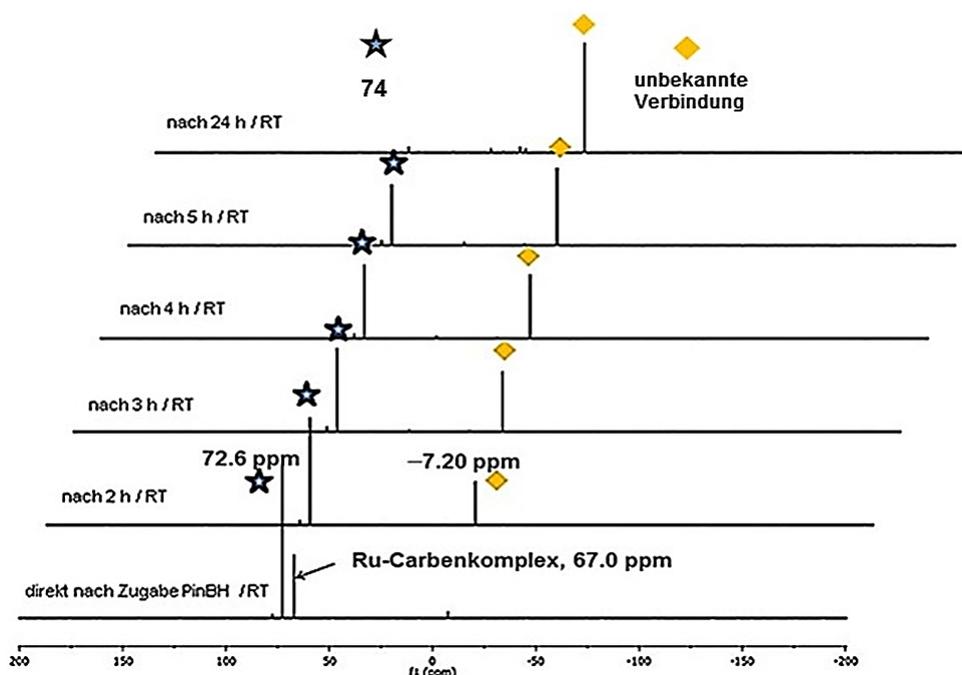


Abb. 3.3.19. Zeitlicher $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Verlauf der Umsetzung von Carbenkomplex **53** mit Pinakolboran bei Raumtemperatur in C_6D_6 .

Im Vergleich zur B–H-Aktivierung in Catechol- und Pinakolboran zeigte die Reaktion von Carbenkomplex **53** mit dem Boran-Lewis-Basen-Addukt, $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, erneut ein anderes Bild bezüglich des gebildeten Produktes. Durch Umsetzung von **53** mit einem Überschuss an $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ bei Raumtemperatur konnte Rutheniumkomplex **76** (Schema 3.3.15., rechts) dargestellt werden. Auch hier konnte bei der Reaktion ein Farbumschlag von violett nach gelb-orange beobachtet werden. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufes zeigte dabei zunächst die selektive Bildung einer Verbindung mit einem charakteristischen Signal bei etwa $\delta_P = -7.20$ ppm, welches interessanterweise ebenfalls bei der Umsetzung mit Pinakolboran beobachtet wurde (siehe oben). Demnach kann angenommen werden, dass das hier vorliegende Intermediat und das mit Pinakolboran entstandene Endprodukt eine ähnliche Struktur besitzen. Allerdings wandelte sich das mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ gebildete Intermediat selektiv in Komplex **76** um ($\delta_P = 31.3$ ppm). Im ^{11}B -NMR-

Spektrum konnten für **76** zwei charakteristische, verbreiterte Signale bei $\delta_B = -16.8$ und -21.0 ppm detektiert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung zeigte das Signal des *PCS*-Wasserstoffbrückenatoms als Dublett bei $\delta_H = 2.88$ ppm mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 3.95 Hz. Das mit dem Ruthenium-Zentrum wechselwirkende hydridische Wasserstoffatom in **76** konnte als verbreitertes Signal bei $\delta_H = -10.6$ ppm detektiert werden. Im Gegensatz dazu konnten die Bor-gebundenen hydridischen Wasserstoffatome nicht gefunden werden, was möglicherweise auf deren starke Verbreiterung aufgrund der $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplung zurückzuführen ist.

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von **76** in Toluol konnte der Komplex in Form gelb-orangefarbener Kristalle in einer Ausbeute von 41% isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Die Molekülstruktur von **76** im Festkörper (orthorhombische, chirale Raumgruppe $P2_12_12_1$) bestätigt die Aktivierung der B–H-Bindung unter Protonierung der *PCS*-Brücke (Abb. 3.3.20.). Das Wasserstoffatom wurde dabei in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert. Interessanterweise zeigt die Molekülstruktur von **76** als zentrales Strukturmotiv einen P–B–S–Ru–C-Fünfring, welcher durch Insertion eines BH_2 -Fragments in die P–S-Bindung der Phosphansulfid-Einheit gebildet wird. Der direkte Kontakt des in die Phosphor-Schwefel-Bindung insertierten BH_2 -Fragments erklärt hierbei die beobachtete Verbreiterung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals, die auf die $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplung zurückgeführt werden kann. Außerdem kann in der Molekülstruktur im Festkörper eine Wechselwirkung des Metall-Zentrums mit einem hydridischen Wasserstoffatom eines weiteren Boran-Moleküls erkannt werden. Zusätzlich bindet dessen Boratom von außerhalb des Fünfringes an das Schwefelatom der ehemaligen Thiophosphoryl-Gruppe. Alle hydridischen Wasserstoffatome wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert.

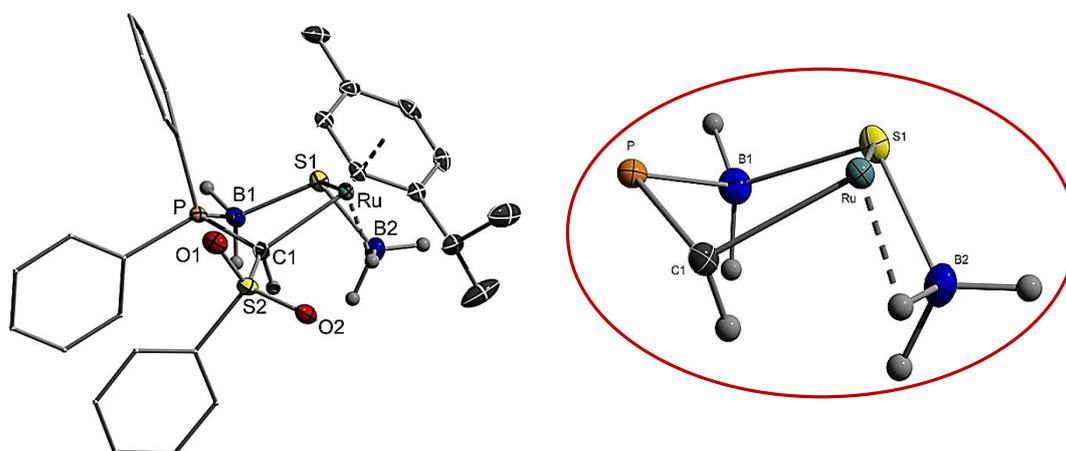


Abb. 3.3.20. (links) Molekülstruktur des B–H-Aktivierungsproduktes **76** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons und der B-H-Atome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–C1 2.190(3), Ru–S1 2.3875(9), S1–B1 1.941(4), S1–B2 1.902(4), S2–O1 1.456(2), S–O2 1.440(2), S2–C1 1.753(3), P–C1 1.809(3), C1–Ru–B2 87.17(13), C1–Ru–S1 84.94(8), S2–C1–P 122.02(18), S2–C1–Ru 115.70(15), P–C1–Ru 108.70(14). (rechts) Ausschnitt des Moleküls zur besseren Veranschaulichung des gebildeten Fünfringes.

Tab. 3.3.8. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **73** und **76**.

Parameter	Verbindung 73	Verbindung 76
Summenformel	C ₂₉ H ₃₅ B ₂ O ₂ PRuS ₂	C ₃₅ H ₃₄ BO ₄ PRuS ₂
Formelmasse	633.35 g·mol ⁻¹	725.59 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimension	a = 11.586(2) Å	a = 10.3903(7) Å
	b = 14.210(3) Å	b = 15.3003(11) Å
	c = 17.491(4) Å	c = 20.3638(14) Å
	β = 90°	β = 101.767(3)°
Zellvolumen	2879.5(10) Å ³	3169.3(4) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
berechnete Dichte	1.461 g·cm ⁻³	1.521 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.771 mm ⁻¹	0.716 mm ⁻¹
F(000)	1304	1488
Kristallgröße	0.09 x 0.08 x 0.01 mm ³	0.19 x 0.07 x 0.03 mm ³
Messbereich Θ	1.85 bis 26.42°	1.68 bis 26.52°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 10
Anzahl gemessener Reflexe	46800	46107
unabhängige Reflexe	5916 (<i>R</i> _{int} = 0.0648)	6534 (<i>R</i> _{int} = 0.0727)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5916/0/357	6534/0/392
Goodness-of-fit on F ²	1.069	1.060
endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0288, <i>wR</i> ₂ = 0.0650	<i>R</i> ₁ = 0.0475, <i>wR</i> ₂ = 0.1297
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0329, <i>wR</i> ₂ = 0.0682	<i>R</i> ₁ = 0.0562, <i>wR</i> ₂ = 0.1417
Restelektronendichte	1.093 und -0.339 e·Å ⁻³	2.171 und -1.601 e·Å ⁻³

Bezüglich der Aufklärung mechanistischer Details zur Bildung von **76** lieferten experimentelle Untersuchungen bisher keine eindeutigen Ergebnisse. So führte bspw. die Zugabe von nur einem Äquivalent BH₃·SMe₂ lediglich zu einem unvollständigen Umsatz von Carbenkomplex **53** zu **76**. Auch durch Verringerung der Reaktionstemperatur (RT → -78 °C) und/oder Variation des Lösemittels (bspw. THF) konnten weder weitere Intermediate beobachtet noch die Spezies mit einer Verschiebung von δ_p = -7.20 ppm isoliert oder charakterisiert werden.

Insgesamt zeigte Ruthenium-Carbenkomplex **53** eine interessante Reaktivität gegenüber Boranen bzw. Boran-Lewis-Base-Addukten und führte zur Bildung unterschiedlicher Produkte. Dabei lieferte nur die Aktivierung der B–H-Bindung in Catecholboran das erwartete Additionsprodukt **73** unter Hydrierung des Rutheniumatoms, während die B–H-Bindungs-

aktivierung in Pinakolboran nicht zu einer zu **73** analogen Spezies führte. Der aus der Umsetzung von **53** mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ erhaltene Komplex **76** repräsentierte wiederum ein im Vergleich zu **73** völlig anderes B–H-Aktivierungsprodukt. Derartige Unterschiede in der Reaktionsführung konnten bei den vorherigen Bindungsaktivierungsreaktionen mit **53** nicht beobachtet werden und unterstreichen das vielfältige Reaktionsverhalten des Ruthenium-Carbenkomplexes.

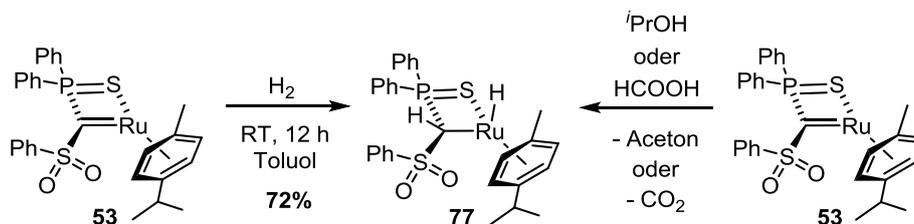
Um einen Vergleich hinsichtlich der Reaktivitäten der beiden Carbenkomplexe machen zu können, wurde der Iridiumkomplex **55** analog zu **53** mit Catechol- und Pinakolboran sowie mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ umgesetzt. Dabei konnten allerdings keine selektiven Reaktionen, sondern die Bildung vieler, nicht identifizierbarer Produkte, beobachtet werden. Auch hier verhalfen Variationen der Reaktionstemperatur (RT bis -78 °C) und des Lösemittels (Toluol, THF, Diethylether) nicht zur Verbesserung hinsichtlich der Selektivität der Produktbildung. Zudem konnte in fast allen Fällen mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie der zweifach protonierte Ligand detektiert werden, was auf Zersetzung des Iridium-Carbenkomplexes hindeutete.

3.4 AKTIVIERUNG VON DIWASSERSTOFF UND DEHYDRIERUNGSREAKTIONEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX **53**^f

Bisherige Untersuchungen konzentrierten sich auf die Aktivierung von polaren E–H-Bindungen und demonstrierten eindeutig das nicht-unschuldige Verhalten des Methandiid-Liganden. Darauf aufbauend lag die Frage nahe, ob auch eine Aktivierung von unpolaren Bindungen wie bspw. der H–H-Bindung in Diwasserstoff unter Bildung eines Hydridokomplexes möglich sei. Nach Einleiten von H_2 in eine Lösung des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** in Toluol bei -75 °C und anschließendem Aufwärmen auf Raumtemperatur über Nacht konnte ein Farbumschlag von anfangs tiefviolett nach gelb-orange beobachtet werden. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung bestätigte die selektive Bildung einer neuen Spezies ($\delta_{\text{P}} = 51\text{ ppm}$), die nach Aufarbeitung als Hydridokomplex **77** identifiziert werden konnte. Als charakteristisches Signal konnte im ^1H -NMR-Spektrum ein verbreitertes Singulett im hochfeldverschobenen Bereich bei $\delta_{\text{H}} = -6.62\text{ ppm}$ (CD_2Cl_2) detektiert werden, welches dem hydridischen Wasserstoffatom zugeordnet werden konnte. Das Signal des Protons der PCHS-Brücke erscheint bei 3.77 ppm und spaltet aufgrund der Kopplung mit dem Phosphor-Kern der Thiophosphoryl-Einheit ($^2J_{\text{PH}} = 0.88\text{ Hz}$) zu einem Dublett auf.

^f J. Weismann, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2015**, manuscript accepted for publication (chem.201502116R1). Copyright 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduced with permission.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Schema 3.4.1. Aktivierung von H_2 und Dehydrierung von $i\text{PrOH}$ bzw. Ameisensäure zu Hydrido-komplex **77**.

Durch Abkühlen einer gesättigten Toluol-Lösung von **77** auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte der Hydridokomplex in Form gelber Kristalle gewonnen und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. **77** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (für detaillierte Informationen der Strukturanalyse siehe Tab. 3.4.1.).

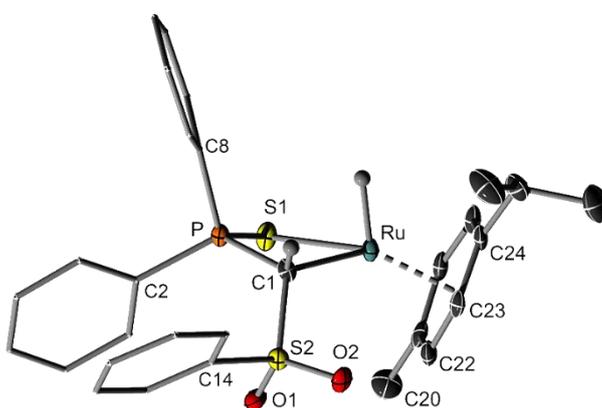


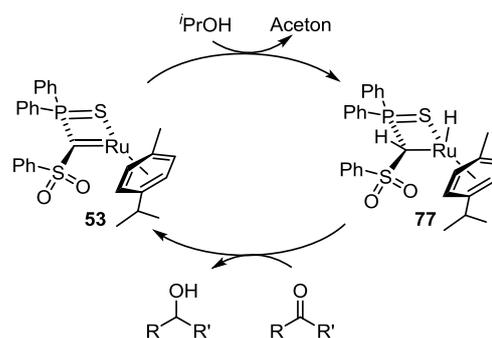
Abb. 3.4.1. Molekülstruktur des Hydridokomplexes **77** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons und des Hydrids wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ru–C1 2.185(4), Ru–S1 2.4458(12), C1–S2 1.768(5), C1–P 1.787(4), S2–O1 1.445(3), S2–O2 1.449(3), S1–P 1.9971(16); S2–C1–P 117.1(3), P–C1–Ru 93.33(19).

Die Molekülstruktur im Festkörper ist im Einklang mit den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden und bestätigt die Ausbildung einer PCHS -Brücke. Dabei konnte das Wasserstoffbrückenatom in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert werden, während die Position des Ruthenium-gebundenen Wasserstoffatoms mit einem aus DFT-Rechnungen ermittelten Abstand zum Metall-Zentrum bestimmt wurde. Analog zu den zuvor diskutierten Strukturen der Aktivierungsprodukte zeigt auch die Molekülstruktur von **77** im Vergleich zu der des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** die zu erwartenden Veränderungen bezüglich der Metall-Kohlenstoff-Bindungslänge und die Pyramidalisierung am zentralen Kohlenstoffatom.

Interessanterweise konnte die Bildung der Hydrido-Verbindung außerdem durch Dehydrierung von $i\text{PrOH}$ bzw. Ameisensäure durch Carbenkomplex **53** unter Abspaltung von Aceton bzw.

Kohlenstoffdioxid beobachtet werden (siehe Schema 3.4.1., rechte Seite). Im Falle der Dehydrierung von i PrOH konnte außerdem experimentell beobachtet werden, dass die Reaktionszeit zur Bildung von **77** stark von der gewählten Temperatur abhängt: während die Umsetzung bei Raumtemperatur bis hin zu einer Woche dauerte, konnte bei 50 °C ein vollständiger Umsatz nach fünf Tagen beobachtet werden. Durch Erhöhung der Temperatur konnte zwar die Reaktion beschleunigt, allerdings auch eine verstärkte Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet werden. Im Gegensatz dazu konnte die Synthese von **77** unter Dehydrierung von HCOOH bereits innerhalb weniger Sekunden realisiert werden.

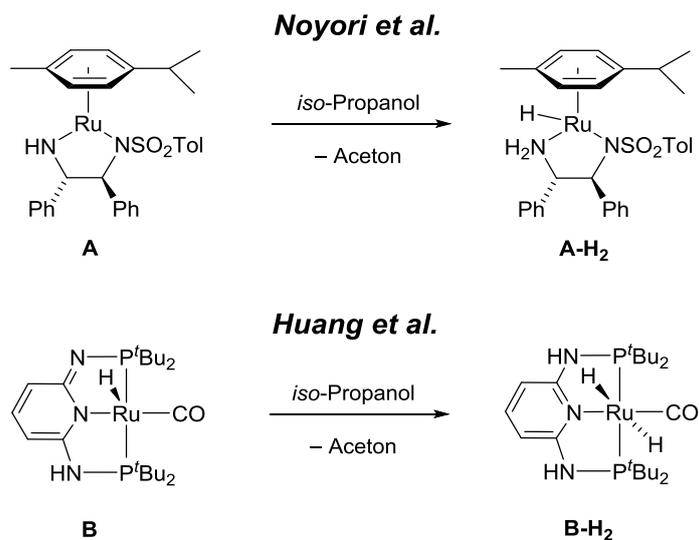
Verglichen mit der reversiblen O–H-Aktivierung in aromatischen Alkoholen (*vide supra*), erwies sich die Spaltung der H–H-Bindung als irreversibel. Neben den experimentellen Befunden konnte dies mittels quantenchemischer Rechnungen verifiziert werden. Diese zeigten mit $\Delta G^\ddagger = 110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine höhere Reaktionsbarriere für die Aktivierung der H–H-Bindung als jene für die O–H-Bindungsaktivierung in Phenol ($\Delta G^\ddagger = 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Im Vergleich zum Ru-Carbenkomplex **53** ist die Hydrido-Spezies **77** jedoch nur um $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch begünstigt, sodass bei erhöhten Temperaturen eine Rückbildung zu Carbenkomplex **53** unter Freisetzung von



Schema 3.4.2. Katalytische Transferhydrierung mit Carbenkomplex **53**.

Diwasserstoff zu realisieren sein sollte. Dies wäre insbesondere wünschenswert im Hinblick auf eine katalytische Anwendung des Carben-/Hydrido-Systems wie bspw. in der Hydrierung von Ketonen zu Alkoholen gemäß Schema 3.4.2. Dabei sollte sich das nicht-unschuldige Ligandenverhalten in **53** zunutze gemacht und der Ru-Carbenkomplex somit in der kooperativen Katalyse etabliert werden. Obgleich in der Literatur bisher noch keine Methandiid-basierten Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren für Transferhydrierungen bekannt sind, wurden bereits unterschiedliche katalytisch aktive Systeme beschrieben, die sich das Zusammenspiel zwischen Metall und Ligand in den einzelnen Katalyseschritten zunutze machen. Auf diesem Konzept basierend dient im Allgemeinen der Ligand als Protonen- und das Metall als Hydridakzeptor.^[62] Dem Prinzip der Metall-Ligand-Kooperation folgt auch der wohl bekannteste Transferhydrierungs-Katalysator, Noyori Rutheniumkomplex **A**. Hier erfolgt im Zuge der Hydrierung eine Protonierung der Amid- zu einer Amin-Funktion (**A-H₂**). Darauf aufbauend wurden zahlreiche Katalysatoren entwickelt, die ebenfalls diesem $\text{NR}_2 \rightarrow \text{NR}_2\text{H}$ -Mechanismus folgen.^[63] Auf einem anderen Prinzip beruht das Milstein-System, welches in der Arbeitsgruppe um *Huang* in der Transferhydrierung von Ketonen eingesetzt

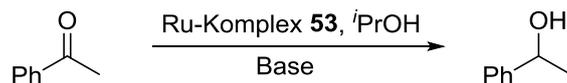
wurde. Dabei ermöglichte der *PNP*-Pincerkomplex **B** über einen Aromatisierungs-/De-aromatisierungsprozess zwischen **B** und **B-H₂** einen Wasserstoff-Transfer.^[64]



Schema 3.4.3. Beispiele für Transferhydrierungskatalysatoren basierend auf dem Konzept der Metall-Ligand-Kooperation.

Bezüglich der Transferhydrierung mit dem Carben-/Hydridokomplex-System konzentrierten sich erste Studien auf die Hydrierung von Ketonen zu Alkoholen. Dazu wurde in einer ersten experimentellen Teststudie die Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol untersucht (Tab. 3.4.1.), wobei erste Versuche ohne weitere Additive nur eine extrem geringe Ausbeute von 12% 1-Phenylethanol nach 24 h bei 75 °C (Eintrag 1) lieferten. Aufgrund der Tatsache, dass die meisten in der Literatur beschriebenen katalytischen Hydrierungsprozesse auf die Zugabe einer Hilfsbase, insbesondere Kalium-*tert*-butanolat (KO*t*Bu), angewiesen sind, wurde auch hier der Einfluss einer Base getestet. Dabei konnte im Allgemeinen nach Basen-Zugabe bei einer Reaktionszeit von 24 h bei 75 °C ein Trend zu höheren Alkohol-Ausbeuten protokolliert werden (Einträge 4-7), wobei hier als bestes Resultat lediglich eine Ausbeute von 55% an 1-Phenylethanol unter Zugabe von 19 mol-% KO*t*Bu erzielt werden konnte (Eintrag 7). Durch längere Reaktionszeiten von 48 h konnte zudem mit geringeren Basenmengen (6.20 mol-%) erneut eine Steigerung der Ausbeute auf 62% verbucht werden (Eintrag 8), wobei eine Verbesserung dieses Ergebnisses (62% → 82%) durch eine zusätzliche Erhöhung der Reaktions-temperatur auf 90 °C erreicht werden konnte (Eintrag 9). Sowohl der Austausch von KO*t*Bu gegen KHMDS (Eintrag 2 und 3) und geringere Katalysatormengen (Eintrag 10 und 11) lieferten geringe Ausbeuten.

Tab. 3.4.1. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung für die Reduktion von Acetophenon mit **53** als Katalysator.



Eintrag	53 [mol-%]	Base	Base [mol-%]	Zeit [h]	T [° C]	Ausbeute [%] ^[a]
1	0.35	-	-	24	75	12
2	0.50	KHMDS	1.80	24	75	16
3	0.50	KHMDS	3.50	24	75	18
4	0.50	KOtBu	1.60	24	75	24
5	0.50	KOtBu	6.20	24	75	36
6	0.50	KOtBu	12.0	24	75	43
7	0.50	KOtBu	19.0	24	75	55
8	0.50	KOtBu	6.20	48	75	62
9	0.50	KOtBu	6.20	48	90 ^[b]	82
10	0.35	KOtBu	19.0	24	75	51
11	0.10	KOtBu	19.0	24	75	44

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. [b] Lösemittel: ⁱPrOH/Toluol = 2/1.

Schlussfolgernd zeigen die Ergebnisse, dass Carbenkomplex **53** prinzipiell zur Transferhydrierung fähig ist, aber eine geringere Effizienz bei der Reduktion von Acetophenon aufweist als in der Literatur beschriebene katalytisch aktive Systeme, die wesentlich effektiver sind und bereits nach 1 h einen vollständigen Umsatz liefern.^[65] Dass eine katalytische Transferhydrierung mit **53** bzw. **77** realisierbar ist, konnte auch mittels quantenchemischer Rechnungen bestätigt werden. Da die in der Literatur beschriebenen Studien zur asymmetrischen Transferhydrierung mit dem Noyori-Katalysator einen entscheidenden Einfluss von Solvenzeffekten auf den Mechanismus und die Energien der einzelnen Teilschritte zeigten, wurden die Berechnungen – unter Berücksichtigung von Dispersionseffekten (M062X)^[66] – sowohl in der Gasphase als auch mit einem Kontinuumsansatz mit ⁱPrOH als Lösungsmittel durchgeführt (Polarized Continuum Model, PCM). Dabei wurde die *iso*-Propyl-Gruppe des Cymol-Liganden durch eine Methyl-Gruppe ersetzt, jedoch ansonsten das reale Komplexsystem verwendet. Insgesamt konnten die theoretischen Berechnungen die experimentellen Befunde bzw. das daraus resultierende Reaktionsprofil (Abb. 3.4.3.) bestätigen und somit ein Katalysezyklus für die Hydrierung von Acetophenon mit Carbenkomplex **53** postuliert werden. Die Einzelschritte wurden in Analogie zu Literaturergebnissen gewählt.^[67] Der Mechanismus ist in Abbildung 3.4.2. dargestellt. Im ersten Schritt erfolgt nach Koordination des Alkohols an das Metall-Fragment dessen Deprotonierung (**TS1**) durch das nukleophile Carben-Kohlenstoffatom. Ausgehend von dem dabei gebildeten Alkoholatokomplex **Int2** findet eine Hydrid-Übertragung statt, wobei unter Abspaltung von Aceton der Hydridokomplex **77** entsteht. Dieser überträgt schlussendlich den Wasserstoff auf

Acetophenon: 1-Phenylethanol wird freigesetzt und der Ru-Carbenkomplex **53** zurückgewonnen. Der für die Transferhydrierung essentielle Schritt der H₂-Übertragung wurde dabei zunächst als konzertierter Schritt berechnet (**TS3**). Ein schrittweiser Transfer unter Bildung eines Alkoholatokomplexes ist ebenfalls möglich. Bei letzterem wird zunächst das hydridische Wasserstoffatom auf das Keton übertragen, gefolgt von dessen anschließender Protonierung.

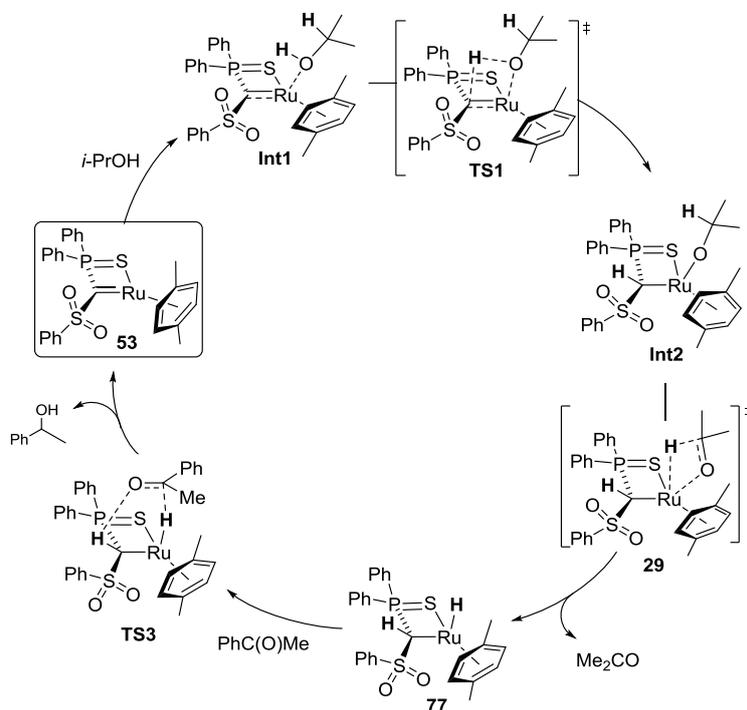


Abb. 3.4.2. Vorgeschlagener Katalysezyklus der Transferhydrierung von Acetophenon mit **53**.

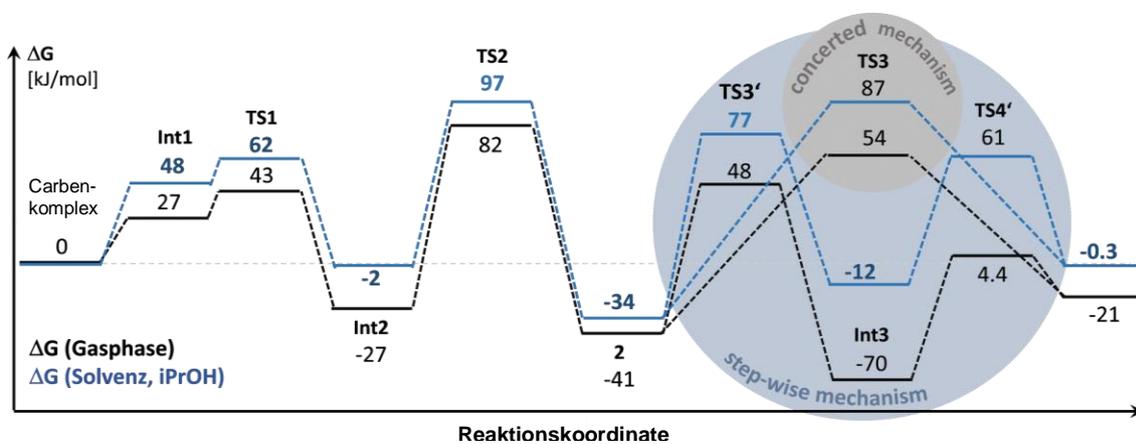


Abb. 3.4.3. Reaktionsprofil der Transferhydrierung mit **53** als Katalysator [M062X//LANL2TZ(f)/6-311+G(d,p)].

Mithilfe der quantenchemischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die energetischen Lagen der Intermediate und Übergangszustände potentiell einen katalytischen Verlauf ermöglichen sollten. Abbildung 3.4.3. zeigt das Reaktionsprofil für den berechneten Mechanismus mit Ru-Carbenkomplex **53** als Katalysator. Die Rechnungen bestätigten die experimentellen Befunde und zeigten, dass der Hydridokomplex **77** die energetisch günstigste Verbindung im ganzen Zyklus ist und demnach NMR-spektroskopisch nachweisbar sein sollte (siehe unten). Ebenfalls ist zu erkennen, dass der intermediär auftretende Alkoholatokomplex **Int2** gegenüber dem Carbenkomplex energetisch bevorzugt ist ($\Delta G = -26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), während der Komplex **Int1**, in dem der Alkohol an das Ruthenium-Zentrum koordiniert, um $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger liegt. Während die Aktivierungsbarriere der Deprotonierung des Alkohols zum Intermediat **Int2** relativ gering ist [$\Delta G(\text{TS1}) = 43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$], benötigt der Transfer des α -Wasserstoffatoms weitaus mehr Energie ($108 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ von **Int2** zu **TS2**). Dies ist im Einklang mit dem experimentellen Befund, dass für die Katalyse Temperaturen von $75 \text{ }^\circ\text{C}$ nötig sind, um den Prozess der Transferhydrierung zu gewährleisten.

Zu ähnlichen Resultaten führten Rechnungen unter Berücksichtigung von Solvenzeffekten (Abb. 3.4.3., blaue Linie). Insgesamt verweist das Reaktionsprofil allerdings auf thermodynamisch instabilere Intermediate und höhere Reaktionsbarrieren im Vergleich zum Gasphasen-Profil.

Theoretische Rechnungen bezüglich einer schrittweisen Übertragung von Wasserstoff auf Acetophenon über einen Hydrid- und anschließenden Protonen-Transfer sind ebenfalls in Einklang mit den zuvor beschriebenen Befunden. Vergleichbar mit den berechneten Energien des konzertierten Mechanismus' wurden auch hier relativ hohe Aktivierungsbarrieren gefunden, was die Notwendigkeit von hohen Temperaturen ($75 \text{ }^\circ\text{C}$) für einen effektiven Umsatz bestätige. Im Gegensatz zu den erhaltenen Ergebnissen mit Ruthenium-Carbenkomplex **53** als Katalysator, ergaben Rechnungen mit Noyori's System geringere Aktivierungsbarrieren ($49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für **TS2** und $53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für **TS3**).^[67] Dies spiegelt die höhere katalytische Aktivität des Noyori-Katalysators verglichen mit der des Carbenkomplexes **53** wider.

Die flexiblen Bindungssituationen zwischen Carben-/Alkyl-Ligand und Ruthenium während des Reaktionsprozesses werden durch die Geometrien der Energie-optimierten Strukturen wiedergegeben (Abb. 3.4.4.). In Abhängigkeit von den elektronischen Änderungen am Ru-Fragment während der Katalyse kann eine kontinuierliche Verlängerung der Ru–C-Bindung beobachtet werden. Während die berechnete Metall-Kohlenstoff-Bindungslänge in Carbenkomplex **53'** mit 1.921 \AA die kürzeste im ganzen Zyklus darstellt, geht mit der Koordination von $i\text{PrOH}$ bereits eine Verlängerung auf 2.100 \AA (**Int1**) einher. Im Alkoholatokomplex **Int2** ist die vorherige Ru=C-Doppelbindung bereits vollständig aufgehoben und liegt nun als Einfachbindung vor. Dabei bewirkt der Übergang von einem Carben- zu

einem Alkyl-Liganden eine weitere Verlängerung des Ru–C-Abstandes auf 2.186 Å. Gleichzeitig kommt es zu einer Verkürzung der Ru–O-Bindungslänge (**Int1**: 2.332 Å → **Int2**: 2.087 Å). Nach Bildung des Hydridokomplexes **77'** (Ru–C: 2.187 Å) ist hingegen mit dem H₂-Transfer die umgekehrte Tendenz zu kürzeren Metall-Kohlenstoff-Abständen zu beobachten (**77**: 2.187 Å → **TS3**: 2.103 Å → **53**: 1.921 Å).

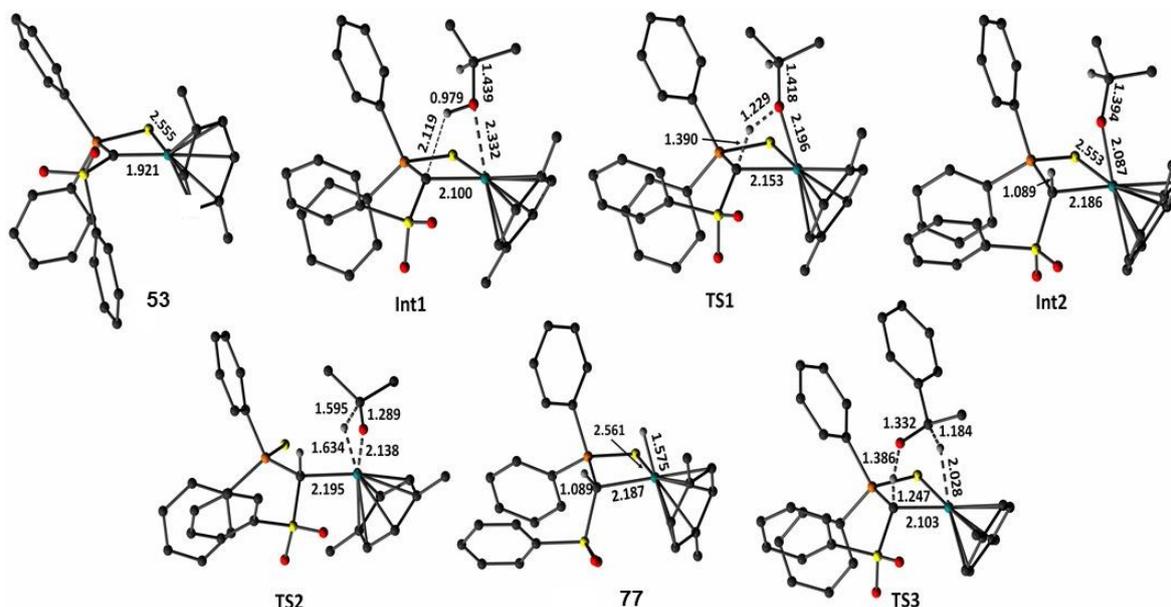


Abb. 3.4.4. Energie-optimierte Strukturen entlang der Reaktionskoordinate ausgehend von **53** zu **77** mit ausgewählten Bindungslängen [Gasphase; M062X//6-311+G(d)/LANL2TZ(f)].

Interessanterweise kann bei der Betrachtung des Katalysezyklus¹ keine entscheidende Funktion der Base bezüglich der ablaufenden chemischen Prozesse erkannt werden, was auf erste Anzeichen einer Basen-induzierten Konkurrenzreaktion und einer möglichen Instabilität des Carbenkomplexes **53** unter den Katalysebedingungen hindeutete. Diese Annahme wurde außerdem durch die auffällige Abhängigkeit der Ausbeute von der Basenmenge und der Tatsache, dass eine drastische Verminderung der Katalysatormenge (vgl. Eintrag 7, 10, 11) kaum Einfluss auf den Umsatz ausübte, gestützt. Bereits 2007 berichteten *Adolfsson* et al. über die Übergangsmetall-freie und Basen-katalysierte Reduktion von Ketonen zu Alkoholen.^[68] Hierbei bildet die katalytisch aktive Spezies, Lithium-*iso*-Propanolat, mit dem Substrat (hier: Acetophenon) einen sechsgliedrigen Übergangszustand in Analogie zur Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion.^[69] Dabei entstehen Aceton und 1-Phenylethanolat, wobei letzteres zum entsprechenden Alkohol hydrolysiert wird.

Ein analoger Verlauf ist auch mit KO^tBu als Katalysator denkbar, wobei *iso*-Propanol deprotoniert wird und Kalium-*iso*-Propanolat als katalytisch aktive Spezies anfällt. Dies bestätigten Katalyseansätze mit KO^tBu in Abwesenheit des Ruthenium-Carbenkomplexes **53**. Dabei zeigte sich erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit der Alkohol-Ausbeuten von der

eingesetzten Basenmenge, der Reaktionszeit und der Temperatur (Abb. 3.4.4., rechts). Interessanterweise zeigten auch andere Basen wie LiTMP (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin), LiOMe bzw. NaOMe und LiHMDS bzw. NaHMDS dieselbe Reaktivität und lieferten z.T. innerhalb von 24 h bei 75 °C mit etwa 16 mol-% Base gute Ausbeuten 1-Phenylethanol (70-90%). Die Bildung des Alkoholates ist dabei stark von der Temperatur und der Reaktionszeit abhängig. Folglich ist es wahrscheinlich, dass aufgrund der hohen Temperaturen und Basenmengen neben der übergangsmetallkatalysierten Transferhydrierung auch eine Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion stattfindet.

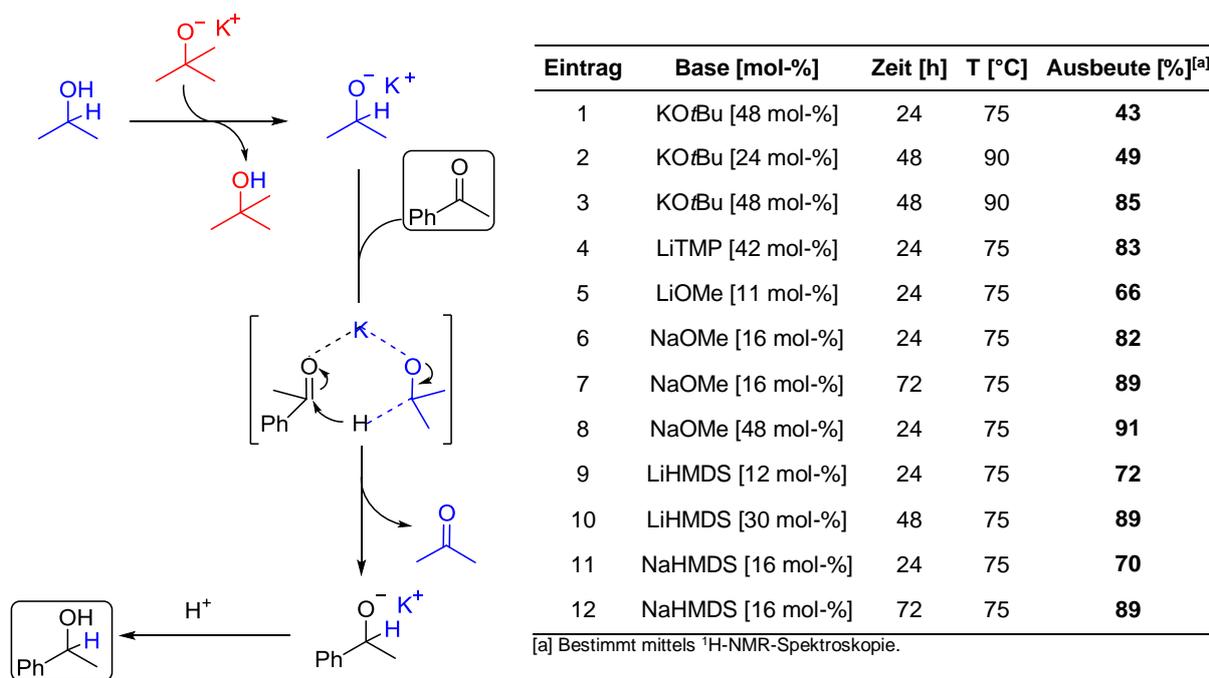
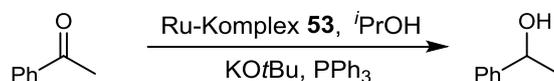


Abb. 3.4.4. (links) Meerwein-Ponndorf-Verley ähnliche Reduktion von Ketonen zu Alkoholen; (rechts) Protokoll der Basen-katalysierten Reduktion von Acetophenon mit verschiedenen Basen.

Um die Aktivität von Ru-Carbenkomplex **53** zu steigern und unter Einsatz geringerer Basenmengen zu guten Ausbeuten an 1-Phenylethanol zu gelangen, musste folglich die chemische Natur des Carbenkomplexes verändert werden. Ein Ansatzpunkt lag hierbei darin, die Ligandensphäre derartig zu ändern, dass ein elektronenreicheres und dadurch ein womöglich aktiveres Ru-Fragment entsteht. Nach Zugabe von Triphenylphosphan zeigten bereits erste Katalyseversuche einen positiven Einfluss des Additivs hinsichtlich der erhaltenen Umsätze (Tab. 3.4.2.). So konnte bereits in Abwesenheit einer Base innerhalb von 24 h bei 75 °C mit 0.50 mol-% Carbenkomplex **53** und 6.20 mol-% PPh₃ eine Ausbeute von 39% erreicht werden (Eintrag 4). In zusätzlicher Anwesenheit von 6.20 mol-% KOtBu konnte nach 6 h ein Umsatz von 85% (Eintrag 9), nach 12 h ein nahezu quantitativer Umsatz (94%, Eintrag 10) verbucht werden. Somit konnte die katalytische Aktivität des Komplexes **53** durch Phosphan-Zugabe deutlich gesteigert werden. Während die Ausbeute an 1-Phenylethanol mit

0.50 mol-% Katalysator und 6.20 mol-% KO^tBu nach 48 h lediglich 62% betrug, konnte nach Zugabe von 6.20 mol-% PPh₃ nach 24 h ein nahezu vollständiger Umsatz beobachtet werden (Eintrag 11). Reduktion der eingesetzten Basenmenge auf 3.10 bzw. 1.60 mol-% (Eintrag 13 bzw. 14) führte dabei zu keiner Verminderung der Aktivität. Eine weitere Verminderung der zugegebenen KO^tBu-Menge auf 0.80 mol-% in Kombination mit 0.55 mol-% PPh₃ resultierte in einer geringeren Ausbeute von 77% (Eintrag 23). Außerdem zeigten die Ergebnisse, dass bereits ein Äquivalent PPh₃ bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge (Eintrag 22) ausreichend ist, um gleichermaßen gute Ausbeuten wie mit etwa zwei Äquivalenten (Eintrag 21) zu erhalten. Eine katalytische Aktivität des Phosphans in Abwesenheit des Carbenkomplexes konnte direkt zu Beginn der Studien (Eintrag 1 und 2) ausgeschlossen werden. Aufgrund der besseren präparativen Handhabung wurde in weiteren Experimenten (*vide infra*) mit zwei Äquivalenten (1.10 mol-%) PPh₃ gearbeitet.

Tab. 3.4.2. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung mit Katalysator **53** nach Zugabe von PPh₃ (75 °C, Lösungsmittel: ⁱPrOH).

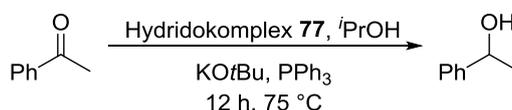


Eintrag	53 [mol-%]	KO ^t Bu [mol-%]	PPh ₃ [mol-%]	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	-	-	6.20	24	0
2	0.50	6.20	6.20	24	5
3	0.50	-	-	24	12
4	0.50	-	6.20	24	39
5	0.50	6.20	6.20	1	7
6	0.50	6.20	6.20	2	46
7	0.50	6.20	6.20	3	64
8	0.50	6.20	6.20	4	81
9	0.50	6.20	6.20	6	85
10	0.50	6.20	6.20	12	94
11	0.50	6.20	6.20	24	96
12	0.50	6.20	1.10	24	95
13	0.50	3.10	6.20	24	97
14	0.50	1.60	6.20	24	97
15	0.50	3.10	1.10	12	90
16	0.50	1.60	1.10	1	7
17	0.50	1.60	1.10	2	30
18	0.50	1.60	1.10	3	51
19	0.50	1.60	1.10	4	72
20	0.50	1.60	1.10	6	79
21	0.50	1.60	1.10	12	90
22	0.50	1.60	0.55	12	90
23	0.50	0.80	0.55	12	77

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Um die katalytisch aktive Spezies, die augenscheinlich aus der Wechselwirkung von Carbenkomplex **53** mit *i*PrOH und PPh₃ gebildet wird, zu identifizieren, wurde der Katalyseprozess NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich erwartungsgemäß zunächst der Carbenkomplex mit *i*PrOH zu Hydridokomplex **77** umsetzt, welcher dann mit PPh₃ zur katalytisch aktiven Spezies reagiert (genauere Details dazu siehe unten). Hierbei ist erwähnenswert, dass der Ru-Carbenkomplex selbst keinerlei Reaktion mit PPh₃ eingeht, auch nicht bei hohen Temperaturen (110 °C). Folglich ist die Umsetzung der Hydrido-Spezies mit PPh₃ der essentielle Schritt hinsichtlich der Bildung der katalytisch aktiven Komponente im Katalyseprozess. Dies konnte durch ein Katalyseexperiment mit Hydridokomplex **77** und PPh₃ belegt werden, welches ähnliche Ergebnisse lieferte (Tab. 3.4.3.). Der Einsatz des Hydridokomplexes als Präkatalysator zeigte dabei sogar einen Trend zu besseren Ausbeuten. So konnte unter analogen Reaktionsbedingungen zu **53** eine Ausbeutensteigerung von 90% (Tab. 3.4.2., Eintrag 21) auf 95% (Tab. 3.4.3., Eintrag 3) erzielt werden.

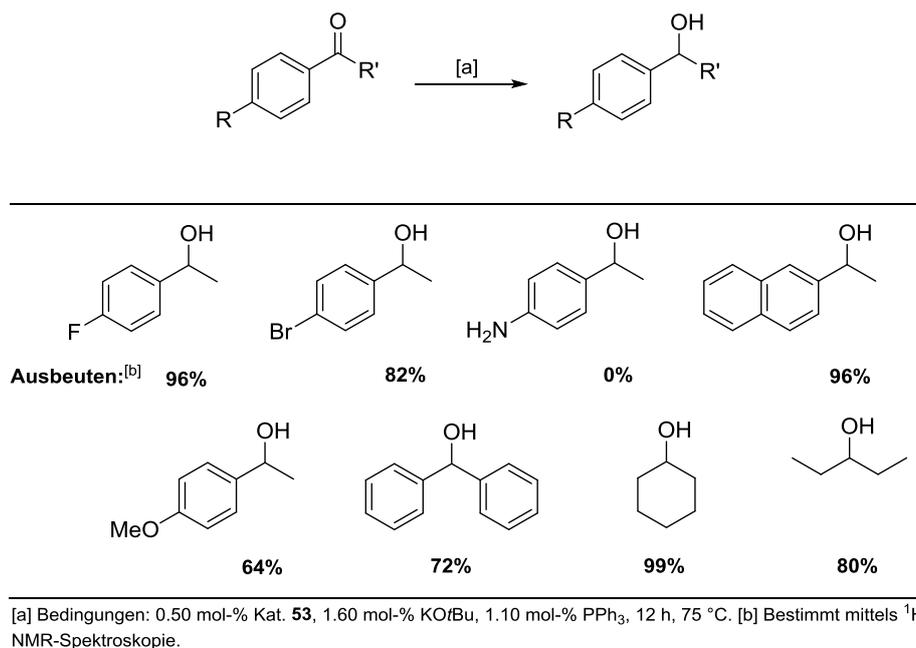
Tab. 3.4.3. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung mit Hydridokomplex **77** als Katalysator.



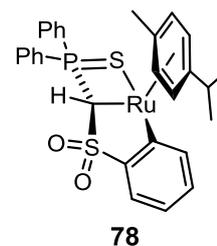
Eintrag	77 [mol-%]	KO <i>t</i> Bu [mol-%]	PPh ₃ [mol-%]	Ausbeute [%] ^[a]
1	0.50	- (Toluol) ^[b]	1.10	0
2	0.50	-	1.10	22
3	0.50	1.60	1.10	95

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. [b] Ohne Zugabe von *i*PrOH.

Neben der Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol konnten die ausgearbeiteten Katalysebedingungen ebenfalls auf die Hydrierung weiterer Ketone übertragen werden (Tab. 3.4.4.). Als Reaktionsbedingungen wurden 0.50 mol-% **53**, 1.60 mol-% KO*t*Bu, 1.10 mol-% PPh₃ bei 75 °C und 12 h Reaktionszeit mit *i*PrOH als Lösemittel gewählt. In diesem Zusammenhang wurden sowohl elektronenreiche und -arme aromatische Systeme als auch aliphatische Vertreter eingesetzt. Dabei konnten im Allgemeinen gute bis sehr gute Ausbeuten erhalten werden. Einzig die Hydrierung von 4'-Aminoacetophenon zum entsprechenden Alkohol konnte nicht erreicht werden, da hier die Deaktivierung des Katalysators aufgrund N-H-Aktivierungsreaktionen (vgl. Kap. 3.3.2.) beobachtet wurde.

Tab. 3.4.4. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung mit **53** als Katalysator.


Von Interesse blieb weiterhin die Frage nach der gebildeten katalytisch aktiven Spezies. Zu deren Beantwortung wurde der Reaktionsverlauf der Umsetzung des Hydridokomplexes **77** mit PPh₃ in ⁱPrOH als Lösemittel mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Während bei Raumtemperatur keine Umsetzung der Edukte beobachtet werden konnte, konnte durch Erhöhen der Temperatur auf 60 °C nach ca. einer Stunde die Bildung eines neuen Produktes mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 42.8$ ppm (vgl. $\delta_P = 51.2$ ppm für **77**, $\delta_P = 66.6$ ppm für **53**) detektiert werden. In Kombination mit GC/MS-analytischen Methoden konnte diese Verbindung eindeutig Triphenylphosphansulfid zugeordnet werden, das augenscheinlich durch Zersetzungsprozesse gebildet wird und zudem in großen Mengen anfällt. Interessanterweise zeigte das GC/MS-Spektrum außerdem unkoordiniertes Cymol. Dieser Befund gab Grund zur Annahme, dass das PPh₃ den Aren-Liganden unter Ausbildung eines Ruthenium-Phosphankomplexes verdrängt. Denkbar wäre dabei die Bildung mehrerer phosphanhaltiger Verbindungen, in denen der Cymol-Ligand entweder gar nicht mehr an das Metall-Zentrum koordiniert oder durch Aufhebung seiner η^6 -Koordination eine freie Stelle für einen Phosphan-Substituenten anbietet. Tatsächlich konnte die Bildung solcher Komplexe in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren auch erkannt, jedoch aufgrund der schwachen Intensität der Dublett-Signale nicht eindeutig identifiziert werden. Zur Isolierung der gebildeten Spezies wurde *n*-Pentan in die Reaktionslösung diffundiert, wodurch gelbe Kristalle gewonnen werden konnten. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigten die Bildung des cyclometallierten Rutheniumkomplexes **78**, der jedoch keinen koordinierenden Phosphan-Liganden aufweist. Verbindung **78** konnte auf diesem Wege in Form gelber Kristalle



in einer Ausbeute von 30% gewonnen und vollständig charakterisiert werden. Die NMR-spektroskopischen Befunde sind dabei im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse. So konnte im ^1H -NMR-Spektrum das charakteristische PCHS -Brückenproton als Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 4.08$ ppm ($^2J_{\text{PH}} = 2.40$ Hz) detektiert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **78** zeigte ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 58.0$ ppm. Interessanterweise führte die Deprotonierung von **78** mit $\text{KO}t\text{Bu}$ zu einer Hochfeldverschiebung auf $\delta_{\text{P}} = 42.0$ ppm, wobei ein Signal mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung bereits bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung beobachtet werden konnte (siehe oben). Dies ließ vermuten, dass es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um das Deprotonierungsprodukt von **78** handeln könnte. Untersuchungen bezüglich der katalytischen Aktivität von **78** lieferten allerdings keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Hierbei konnte mit 0.50 mol-% des Katalysators **78**, 1.60 mol-% $\text{KO}t\text{Bu}$ und 1.10 mol-% PPh_3 nach 12 h bei 75°C lediglich ein 28%-iger Umsatz zu 1-Phenylethanol erreicht werden. Folglich handelt es sich bei der isolierten Verbindung **78** nicht um die katalytisch aktive Spezies, sondern um ein Zerfallsprodukt, das während des Katalyseprozesses anfällt. Hierbei ist erwähnenswert, dass der Ruthenium-Carbenkomplex **53** selbst bei hohen Temperaturen keine Cyclometallierung zu **78** eingeht.

Der cyclometallierte Komplex **78** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Molekülstruktur weist das Rutheniumatom eine Klavierstuhl-Geometrie auf, wobei das Methanid als S,C,C-Ligand fungiert..

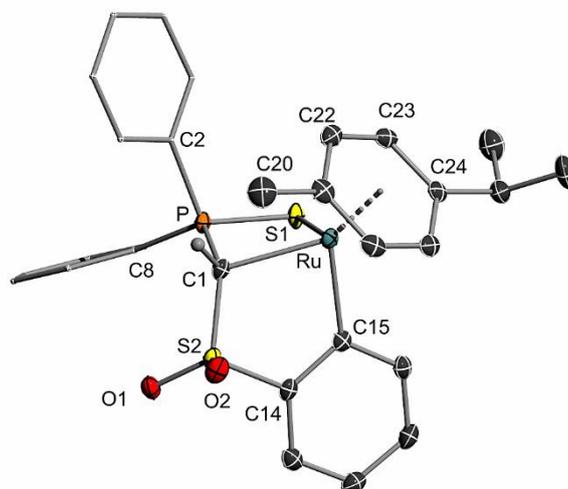


Abb. 3.4.4. Molekülstruktur des Cyclometallierungsproduktes **78** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–C15 2.079(2), Ru–C1 2.157(2), Ru–S1 2.4581(5), S1–P 1.9971(8), P–C1 1.776(2), P–C8 1.803(2), P–C2 1.810(2), O1–S2 1.4482(15), C1–S2 1.743(2), S2–O2 1.4464(15), S2–C14 1.749(2); C15–Ru–C1 81.98(8), C15–Ru–S1 84.46(6), C1–Ru–S1 79.99(5), S2–C1–P 125.70(12), S2–C1–Ru 111.30(10), P–C1–Ru 91.36(9).

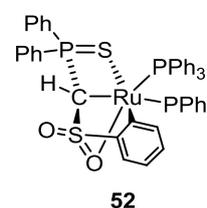
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Einklang mit einer Änderung der Metall-Kohlenstoff-Doppel- zu einer Einfachbindung verlängert sich der Ru–C1-Abstand von 1.965(2) Å in Carbenkomplex **53** auf 2.157(2) Å. Die Aufhebung des Doppelbindungscharakters zeigt sich zudem in der deutlichen Pyramidalisierung des zuvor planaren Carben-Kohlenstoffatoms. Alle weiteren Bindungslängen und -winkel sind dem Anhang zu entnehmen

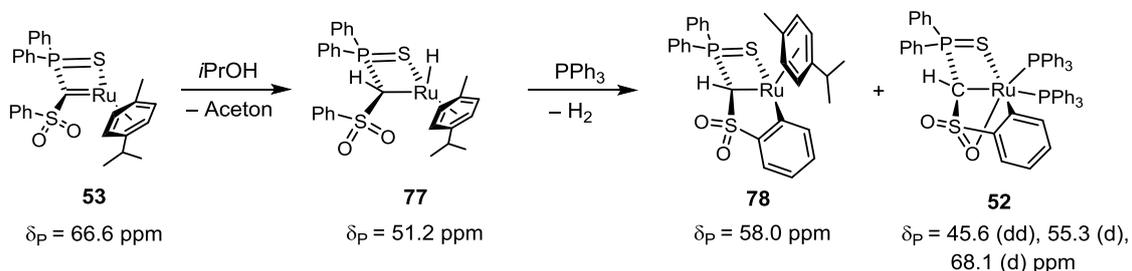
Tab. 3.4.5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Hydridokomplexes **77** und des Cyclometallierungsproduktes **78**.

Parameter	Verbindung 77	Verbindung 78
Summenformel	C ₃₈ H ₄₀ O ₂ PRuS ₂	C ₂₉ H ₂₉ O ₂ PRuS ₂
Formelmasse	724.86 g·mol ⁻¹	605.68 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimension	a = 9.9058(13) Å	a = 11.3790(5) Å
	b = 18.783(2) Å	b = 20.9671(9) Å
	c = 18.593(2) Å	c = 10.7092(5) Å
	β = 93.682(6)°	β = 91.898(2)°
Zellvolumen	3452.3(7) Å ³	2553.6(2) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
berechnete Dichte	1.395 g·cm ⁻³	1.575 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.654 mm ⁻¹	0.866 mm ⁻¹
F(000)	1500	1240
Kristallgröße	0.25 x 0.21 x 0.12 mm ³	0.11 x 0.08 x 0.05 mm ³
Messbereich Θ	2.17 bis 25.00°	1.94 bis 26.49°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 7	-9 ≤ h ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	16617	27904
unabhängige Reflexe	5955 (<i>R</i> _{int} = 0.0536)	5269 (<i>R</i> _{int} = 0.0293)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5955/1/407	5269/0/319
Goodness-of-fit on F ²	1.040	1.026
endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0503, <i>wR</i> ₂ = 0.0827	<i>R</i> ₁ = 0.0251, <i>wR</i> ₂ = 0.0596
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0856, <i>wR</i> ₂ = 0.0942	<i>R</i> ₁ = 0.0315, <i>wR</i> ₂ = 0.0630
Restelektronendichte	1.526 und -0.986 e·Å ⁻³	0.545 und -0.366 e·Å ⁻³

Ungelöst blieb dennoch die Frage nach der Struktur der katalytisch aktiven Komponente. Aufgrund der Bildung des cyclometallierten Cymolkomplexes **78** wäre zudem die des cyclometallierten Diphosphankomplexes **52** im Katalysezyklus durchaus denkbar. Dieser ist bereits aus der Salzmetathesereaktion des Dianions **20-Li₂** mit [(PPh₃)₃RuCl₂] bekannt. Im



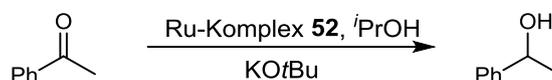
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **77** konnte unter Transferhydrierungsbedingungen der für Komplex **52** charakteristische Signalsatz detektiert werden. So zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Katalyseansatzes drei Signale bei $\delta_{\text{P}} = 45.6$ (dd), 55.3 (d) und 68.1 (d) ppm und lieferte Grund zur Annahme, dass es sich bei der katalytisch aktiven Komponente möglicherweise um **52** handeln könnte.



Schema 3.4.5. Beobachtete Verbindungen bei der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Katalyseprozesses.

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität des Ruthenium-Phosphankomplexes **52** wurde dieser unter analogen Reaktionsbedingungen wie Cymolkomplex **53** in der Transferhydrierung von Acetophenon eingesetzt. Dieser erwies sich verglichen mit den vorangegangenen Experimenten als außerordentlich effizienter Katalysator im Vergleich zu den Komplexen **53** und **77**. Demnach konnten bereits innerhalb weniger Stunden exzellente Ausbeuten erzielt werden (Tab. 3.4.6.). Mit 0.50 mol-% Katalysator- und 1.60 mol-% KO t Bu-Menge konnte bereits nach einer Stunde ein Umsatz von 70% (Eintrag 2) und nach drei Stunden ein nahezu vollständiger Umsatz (95%, Eintrag 4) verbucht werden.

Tab. 3.4.6. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung mit **52** als Katalysator.



Eintrag	52 [mol-%]	KO t Bu [mol-%]	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	0.50	-	12	41
2	0.50	1.60	1	70
3	0.50	1.60	2	87
4	0.50	1.60	3	95
5	0.50	1.60	4	97
6	0.50	1.60	6	97
7	0.50	1.60	12	97
8	0.50	0.50	3	85
9	0.50	6.20	24	97

[a] Bestimmt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.

Durch Auftragung der erhaltenen Ausbeuten in Abhängigkeit von der Zeit und den eingesetzten Katalysatorsystemen wird deutlich, dass dem Ruthenium-Phosphankomplex eine erheblich größere katalytische Aktivität bei gleichen Reaktionsbedingungen als seinem Cymol-Analogon zugesprochen werden kann (Abb. 3.4.5.). Während mit dem System aus Verbindung **53** und PPh_3 innerhalb einer Stunde Alkohol-Ausbeuten von nur 7% erreicht werden konnten, lieferte die analoge Umsetzung mit Phosphankomplex **52** beachtliche 70%. Der langsame Start der Reduktion mit **53** und PPh_3 deutet darauf hin, dass hier die katalytisch aktive Spezies zunächst gebildet werden muss, während mit **52** diese schon von Anfang an vorliegt. Der im Vergleich zu **52** verhältnismäßig geringere Anstieg der Kurve des Systems aus **53** und PPh_3 kann zudem auf die beobachtete Zersetzung der Komponenten bei hohen Temperaturen wie bspw. zu **78** während der Transferhydrierung zurückgeführt werden.

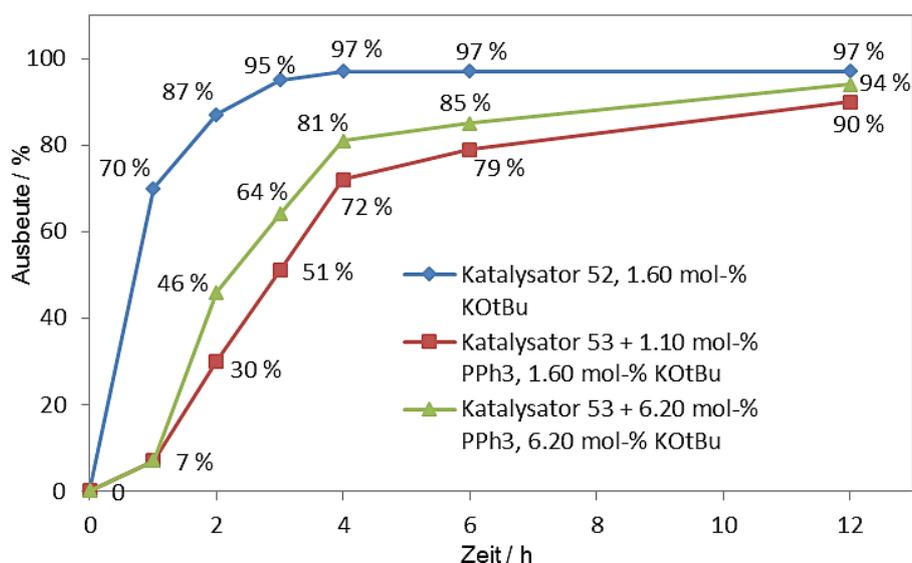


Abb. 3.4.5. Auftragung der zeitabhängigen Transferhydrierung mit Katalysator **52** (blau) und **53** (rot und grün); Reaktionsbedingungen: 0.50 mol-% Katalysator, 1.60 mol-% KOtBu, 75 °C.

Ein weiteres interessantes Ergebnis der durchgeführten Katalyseexperimente gibt Eintrag 1 aus Tab. 3.4.6. wieder. So lieferte die Umsetzung mit 0.50 mol-% Katalysator **52** ohne KOtBu-Zugabe bereits eine Ausbeute von 41% und repräsentiert somit eine übergangsmetallkatalysierte Transferhydrierung, die nicht auf einen Basenzusatz angewiesen ist. Dies ist insbesondere im Hinblick darauf interessant, dass bisher in der Literatur nur vergleichsweise wenige Beispiele bekannt sind, in denen der Transferhydrierungskatalysator ohne Zusatz einer Base auskommt. Ein bemerkenswertes Beispiel stellte die Arbeitsgruppe um *Thiel* anhand eines kationischen Ru(II)-Systems mit verschiedenen *N,N*-Liganden vor. Dieses ging in Abhängigkeit des Substitutionsmusters eine C–H-Aktivierung am Liganden ein.^[70] Dabei konnte innerhalb von 24 h mit 0.50 mol-% Ruthenium-Katalysator ein Umsatz von 80% erreicht werden. Basierend auf ESI-MS-Untersuchungen und DFT-Studien wurde ein Mechanismus postuliert, in dem die katalytisch aktive Spezies durch C–H-Aktivierung am

Aromaten entsteht, wobei das dabei gebildete Aktivierungsprodukt als interne Base agieren kann. Dadurch wird die Deprotonierung von $i\text{PrOH}$ unter erneuter Protonierung des aromatischen Systems gewährleistet und der Katalysezyklus gestartet. Ein solcher Mechanismus ist ebenfalls für das oben beschriebene Ruthenium-System denkbar, wobei in jedem Schritt des Zyklus durch (De-)Koordination der Sulfonylgruppe eine 18-VE-Spezies gebildet wird (Abb. 3.4.6.). Nach Koordination von *iso*-Propanol (Komplex **A**) erfolgt so die Protonierung des Phenylliganden in **B**, welcher unter Abspaltung von Aceton zum Hydridokomplex **C** weiterreagiert. Dieser vermag schließlich die Hydrierung von Acetophenon. Komplex **D** kann dabei entweder durch Eliminierung des Alkohols den cyclometallierten Komplex **52** zurückbilden oder wieder durch Reaktion mit einem weiteren $i\text{PrOH}$ -Molekül den *iso*-Propanolatokomplex **B** generieren.

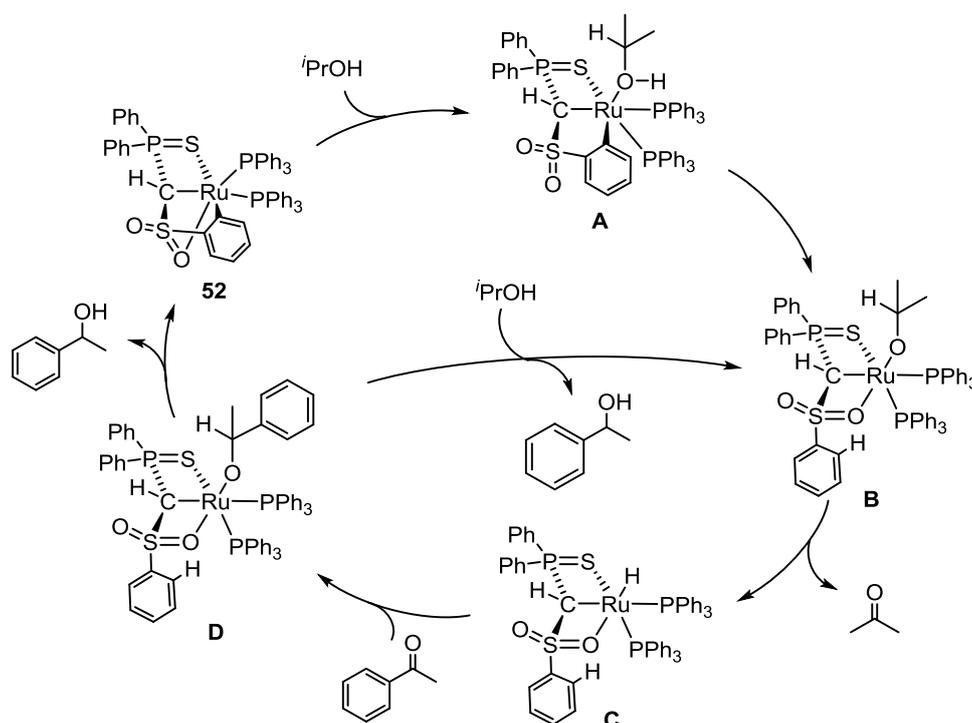
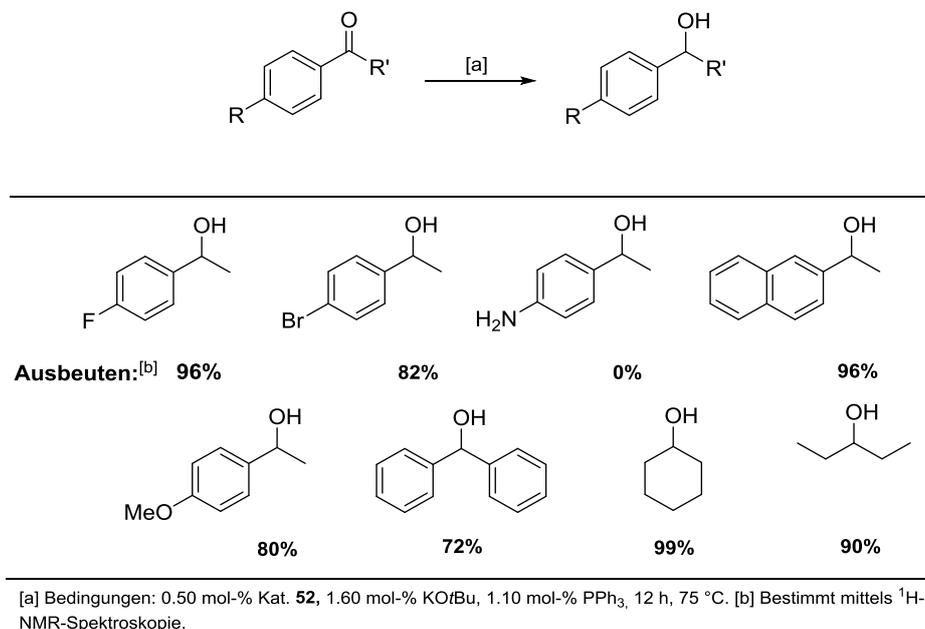


Abb. 3.4.6. Vorgeschlagener Katalysezyklus der basenfreien Transferhydrierung von Acetophenon mit Komplex **52**.

Auch mit Komplex **52** als Katalysator konnten die optimierten Bedingungen auf die Reduktion der bereits oben eingesetzten Keton-Derivate übertragen werden, wobei ähnlich gute bis sehr gute Umsetzungen beobachtet wurden (Tab. 3.4.7.). Eine Ausnahme stellte wiederum die Hydrierung von 4'-Aminoacetophenon dar, was auf eine Deaktivierung des Katalysators aufgrund dessen Reaktivität gegenüber der Aminfunktion zurückzuführen ist. Die Ergebnisse bestätigten erneut das katalytische Potential von **52** unter Zugabe von relativ geringen Mengen KO^tBu . Zudem bleibt erwähnenswert, dass **52** neben seiner katalytischen Aktivität stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist und somit ohne aufwendige Schutzgastechiken in der Transferhydrierung eingesetzt werden kann. Weiterführende Studien konzentrieren sich auf

dem Einsatz von anderen Basen wie KOH, um bei der Transferhydrierung gänzlich auf Inertgasbedingungen verzichten zu können.

Tab. 3.4.7. Transferhydrierung verschiedener Ketone mit Katalysator **52**.

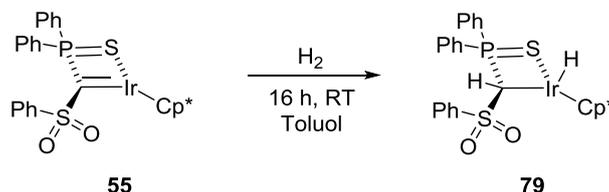


Insgesamt zeigten die Ergebnisse, dass der Ruthenium-Carbenkomplex **53** als Katalysator in der Transferhydrierung von Ketonen zu Alkoholen eingesetzt werden kann. Obgleich hierbei Optimierungen der Katalysebedingungen durch Zugabe von Triphenylphosphan nötig waren, stellt **53** das erste Beispiel eines Methandiid-basierten Carbenkomplexes dar, der Anwendung in der Katalyse findet. Wie die Studien jedoch zeigten, weist der Carbenkomplex selbst noch eine zu geringe Stabilität auf, um als aktive Spezies effektiv eine katalytische Umsetzung zu ermöglichen. Dabei wäre es wünschenswert, in folgenden Arbeiten durch z.B. Variationen am Ligandsystem, die Stabilität des Komplexes und damit dessen katalytische Aktivität weiter auszubauen.

3.5 AKTIVIERUNG VON DIWASSERSTOFF UND DEHYDRIERUNGSREAKTIONEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX **55**

Da das Potential des Iridium-Carbenkomplexes **55** in Aktivierungsreaktionen von polaren E–H-Bindungen in den vorangegangenen Kapiteln mehrfach unter Beweis gestellt werden konnte, konzentrierten sich weitere Untersuchungen – analog zu der Chemie des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** – auf die Reaktivität des Ir-Carbenkomplexes **55** gegenüber der unpolaren Bindung in Diwasserstoff. Zwar wurde eine Aktivierung von Diwasserstoff an einer

Ir=C-Doppelbindung in *P,C,P*-Iridium-Pincerkomplexen erst kürzlich von *Piers* et al.^[71] beschrieben, allerdings sind – mit Ausnahme des Sulfonyl-stabilisierten Ruthenium-Carbenkomplexes **53** – in der Literatur keine Methandiid-basierten Carbenkomplexe bekannt, in denen das M=C-Fragment unpolare Bindungen zu aktivieren vermag. Daher lag das Interesse der Aktivierung von H₂ mit **55** zum einen darin begründet, vorhandene Lücken auf diesem Forschungsgebiet zu schließen und zum anderen, die katalytische Aktivität des Hydridokomplexes **79** in Hydrierungsreaktionen zu untersuchen.

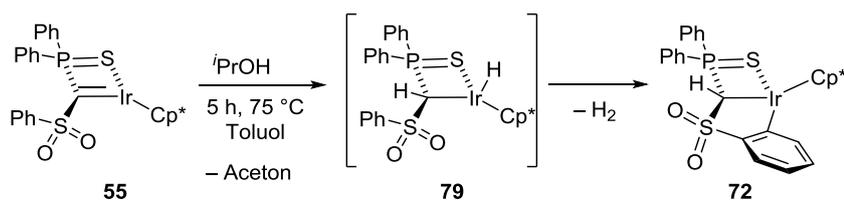


Schema 3.5.1. Synthese des Hydridokomplexes **79** durch Aktivierung von H₂.

Zur Untersuchung der Reaktivität des Carbenkomplexes **55** wurde eine dunkelrote Lösung von **55** in Toluol auf –78 °C gekühlt und 1 atm. Diwasserstoff eingeleitet. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, wobei keine Farbänderung beobachtet werden konnte. Dennoch konnte die Entstehung des gewünschten Hydridokomplexes **79** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte so ein neues, bezüglich des Eduktes ($\delta_P = 76.1$ ppm) hochfeldverschobeneres Signal bei $\delta_P = 45.5$ ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum wies zudem ein charakteristisch hochfeldverschobenes Signal für das hydridische Wasserstoffatom bei $\delta_H = -9.83$ ppm auf. Das Wasserstoffatom der PCHS-Brücke trat dabei bei 4.68 ppm in Resonanz und konnte erwartungsgemäß als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PH} = 1.31$ Hz detektiert werden. Allerdings konnte über diesen Reaktionsweg kein vollständiger Umsatz von **55** zur Hydrido-Spezies erzielt werden. Selbst nach langen Reaktionszeiten von mehreren Tagen lag in der Reaktionslösung immer noch überwiegend Edukt **55** vor. Nach ungefähr einer Woche erfolgte schließlich die Zersetzung zu Sulfon **20**. Demnach konnte Komplex **77** auf diesem Wege nicht in reiner Form isoliert werden.

Um dennoch einen synthetischen Zugang zu **77** zu schaffen, wurde versucht, die bei dem Rutheniumkomplex **53** bereits beobachtete Dehydrierung von ^tPrOH auf Iridium-Carbenkomplex **55** zu übertragen (Schema 3.5.2.). In analoger Weise sollte hierbei der Hydridokomplex **79** unter Abspaltung von Aceton gebildet werden. Nach Zugabe von ^tPrOH und Erhitzen der Lösung auf 75 °C deutete sich bereits nach einer Stunde die Bildung des Hydridokomplexes an ($\delta_P = 45.5$ ppm). Zur Vervollständigung des Umsatzes wurde für weitere vier Stunden erhitzt. Im Laufe dieser Zeit zeigte die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische

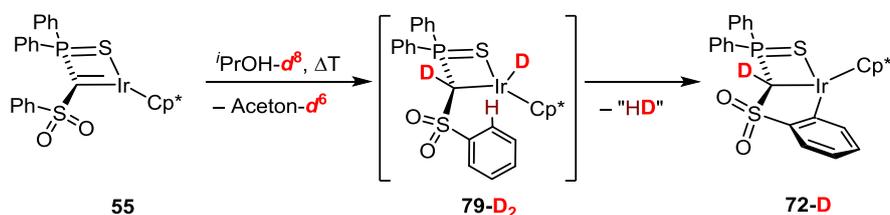
Untersuchung der gelben Reaktionslösung jedoch eine Umwandlung von **55** in eine neue Spezies mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta_P = 62.2$ ppm, die mithilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als der cyclometallierte Komplex **72** identifiziert werden konnte. Dieser entstand bereits bei der Umsetzung von **55** mit Ph_3SiH . Hierbei muss erwähnt werden, dass die Bildung von **72** ebenfalls aus der Umsetzung von **55** mit H_2 erfolgte. Dies legt nahe, dass die Cyclometallierung über Hydridokomplex **79** als Intermediat abläuft und nicht, wie es ebenfalls denkbar wäre, über einen Alkoholatkomplex. Zudem muss hierbei erwähnt werden, dass der Carbenkomplex **55** bei erhöhten Temperaturen stabil ist und keine Cyclometallierungsreaktion eingeht.



Schema 3.5.2. Bildung des cyclometallierten Iridiumkomplexes **72** nach Zugabe von $i\text{PrOH}$.

Zur Aufklärung des vorliegenden Mechanismus wurde ein Deuterierungsexperiment mit $i\text{PrOH-}d^8$ durchgeführt, aus dem die einfach deuterierte Spezies **72-D** erhalten werden konnte. Aufgrund dieses Befundes konnte gemäß Schema 3.5.3. der Reaktionsweg bestätigt werden: zunächst reagiert der Iridium-Carbenkomplex **55** mit $i\text{PrOH-}d^8$ zur zweifach deuterierten Spezies **79-D₂**, die eine C–H-Aktivierung / Deprotonierung an der Phenyl-Gruppe des Sulfonyl-Restes eingeht. Unter Abspaltung von „HD“ kommt es zur Bildung des cyclometallierten Produktes **72-D**, welches $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch insbesondere aufgrund des fehlenden Signals des Wasserstoffatoms der PCS-Brücke eindeutig nachgewiesen werden konnte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **72-D** zeigte hierbei ein verbreitertes Signal bei $\delta_P = 59.6\text{-}59.7$ ppm.

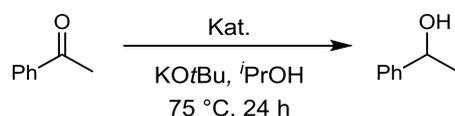
In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass die Orthometallierung der Phenyl-Gruppe bereits bei 60 °C sehr schnell und selektiv stattfindet, sodass das Intermediat **79-D₂** nur schwer im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR als breites Signal bei $\delta_P = 44.8$ ppm nachgewiesen werden konnte. Daher war eine Isolierung von **79** bzw. **79-D₂** nicht möglich.



Schema 3.5.3. Deuterierungsexperiment mit $i\text{PrOH-}d^8$.

Interessanterweise sind in der Literatur kaum Beispiele bekannt, in denen eine Cyclometallierung ausgehend von einem Hydridokomplex unter Abspaltung von H₂ stattfindet. Im Gegenteil wurde bisher fast ausschließlich die Rückreaktion, nämlich die Reaktion einer cyclometallierten Spezies mit Diwasserstoff unter Ausbildung der entsprechenden Hydridokomplexe, beobachtet. Ein Beispiel dafür stellt die von Conejero und Mitarbeitern durchgeführte Umsetzung eines cyclometallierten Bis(NHC)-Pt(II)-Komplexes mit H₂ unter Entstehung einer Pt-Hydrid-Spezies dar.^[72] Im Falle von **72** konnte eine reversible Reaktionsführung unter Rückbildung zu **79** allerdings eindeutig ausgeschlossen werden. Darauf basierend wäre allerdings denkbar, dass bei der Reaktion freierwerdendes H₂ auf ungesättigte Substrate übertragen werden könnte. Demnach wurde das Potential von **72** als Katalysator in der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol untersucht. Tabelle 3.5.1. fasst erste Katalyseversuche mit sowohl **55** als auch **72** zusammen.

Tab. 3.5.1. Katalyseversuche zur Transferhydrierung von Acetophenon mit **55** bzw. **72** als Katalysator.



Eintrag	Katalysator [mol-%]	KOtBu [mol-%]	Ausbeute [%] ^[a]
1	55 [0.08]	KOtBu [1.60]	8
2	55 [0.08]	KOtBu [6.20]	24
3	55 [0.08]	KOtBu [25.0]	51
4	55 [0.46]	KOtBu [1.60]	26
5	55 [0.46]	KOtBu [6.20]	47
6	55 [0.46]	KOtBu [10.5]	64
7	72 [0.46]	KOtBu [3.12]	71
8	72 [0.46]	KOtBu [6.20]	90
9	72 [0.46]	KOtBu [7.80]	93
10	72 [0.46]	KOtBu [15.6]	94
11	72 [0.30]	KOtBu [25.0]	96

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

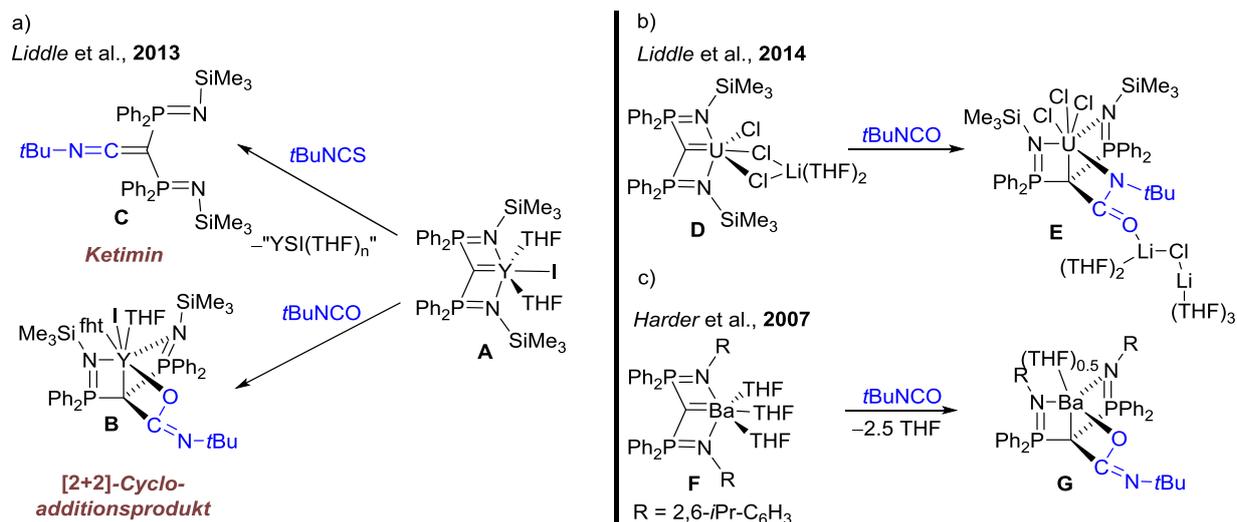
Wenngleich die erreichten Ausbeuten zum Teil größer als 50% sind, wurden verhältnismäßig hohe Basenmengen benötigt. Insgesamt zeigte der cyclometallierte Komplex **72** eine bessere katalytische Aktivität (vgl. Eintrag 5 und 8), wobei ein zum Phosphan-Rutheniumkomplex **52** analoger Mechanismus denkbar wäre. In weiterführenden Arbeiten könnten Optimierungsversuche hierzu durchgeführt werden. Ebenfalls stehen noch Arbeiten bezüglich möglicher Hydrosilylierungen unter ggf. katalytischen Bedingungen aus.

3.6 CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX **53** MIT ISOCYANATEN UND THIOISOCYANATEN^g

Die in Kapitel 3.3. beschriebenen Experimente zu E–H-Bindungsaktivierungen mit Ruthenium-Carbenkomplex **53** demonstrierten bereits die Reaktivität der Ru=C-Bindung unter Ausnutzung des nukleophilen Charakters des Carben-Kohlenstoffatoms. Darauf aufbauend sollte der Komplex mit ungesättigten Substraten wie Isocyanaten umgesetzt werden. Beispiele für solche Additionsreaktionen wurden bereits in der Literatur für verschiedene Methandiid-basierte Carbenkomplexe beschrieben. So lieferte bspw. die Umsetzung des Yttriumkomplexes **A** von *Liddle* et al.^[42] mit *tert*-Butylisocyanat das entsprechende [2+2]-Cycloadditionsprodukt **B**, wobei die Addition unter Ausbildung einer Y–O-Bindung aufgrund der hohen Oxophilie des Metallfragments erfolgte. Anders hingegen verlief die Reaktion des Yttrium-Carbenkomplexes mit dem Thioisocyanat-Derivat, bei der keine [2+2]-Cycloaddition, sondern eine Wittig-artige Reaktion unter Ausbildung des Ketimins **C** beobachtet wurde (Schema 3.6.1a.). Ebenfalls in der Arbeitsgruppe um *Liddle* konnte der Uran-Carbenkomplex **D** mit *tert*-Butylisocyanat zum Cycloadditionsprodukt **E** umgesetzt werden.^[73] Im Gegensatz zum Yttrium-Analogon **A** führte dies jedoch zur Bildung einer U–N-Bindung, während die CO-Funktion bei der ablaufenden Cyclisierungsreaktion unbeteiligt blieb (Schema 3.6.1b.). Beim Übergang zu Methandiid-basierten Barium- oder Calcium-Carbenkomplexen konnten wiederum aufgrund der Oxophilie der Erdalkalimetalle Produkte analog zu **B** erhalten werden (Schema 3.6.1c).^[27,29]

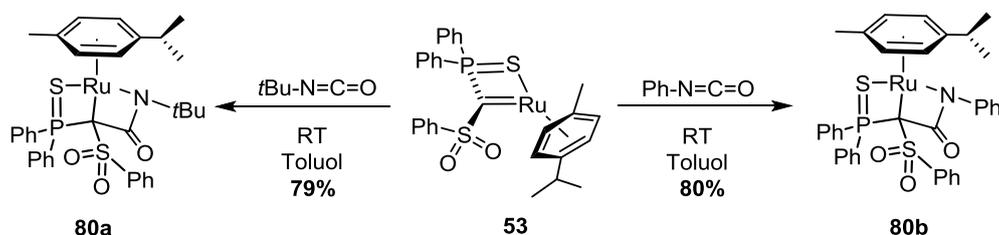
Bei der Umsetzung von Ruthenium-Carbenkomplex **53** mit Heteroallenen galt es somit zu klären, inwieweit Cycloadditionsreaktionen oder Wittig-artige Reaktionen stattfinden und welche Regioselektivitäten dabei beobachtet werden können.

^g Reproduced with permission from: J. Weismann, V. H. Gessner, *Eur. J. Inorg. Chem* **2015**, DOI: 10.1002/ejic.201500719. Copyright 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.



Schema 3.6.1. Literaturbekannte [2+2]-Cycloadditionen mit Methandiid-basierten Carbenkomplexen und (Thio-)Isocyanaten.

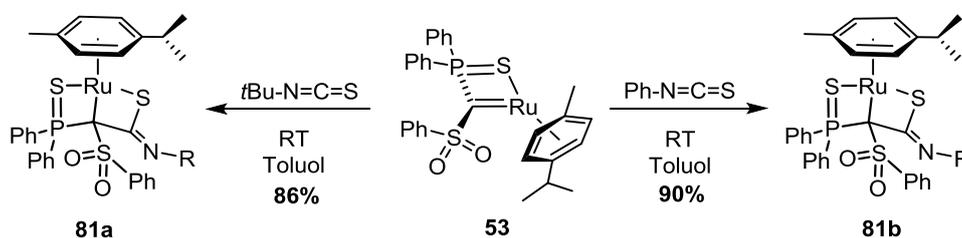
Die Reaktivität des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** wurde sowohl gegenüber Iso- als auch Thioisocyanaten mit aliphatischen ($R = \textit{tert}$ -Butyl) und aromatischen Resten ($R = \text{Phenyl}$) untersucht. Dabei lieferte die Umsetzung von **53** mit *tert*-Butyl- bzw. Phenylisocyanat bereits nach wenigen Minuten eine dunkelrote Reaktionslösung, deren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung die selektive Bildung der Produkte **80a** ($\delta_{\text{P}} = 71.2 \text{ ppm}$) bzw. **80b** ($\delta_{\text{P}} = 69.7 \text{ ppm}$) bestätigte (Schema 3.6.2.). Zudem lieferten die ^{15}N -NMR-Spektren der Komplexe **80a** und **80b** charakteristische Signale bei $\delta_{\text{N}} = -250.4 \text{ ppm}$ (**80a**) bzw. $\delta_{\text{N}} = -263.1 \text{ ppm}$ (**80b**). Neben der Isolierung und Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik konnten außerdem durch langsames Abdampfen von Dichlormethan Kristalle von **80a** erhalten werden, die eine Röntgenstrukturanalyse zuließen (siehe Abb. 3.6.1.). Dabei bestätigte die Molekülstruktur eindeutig die selektive Bildung des [2+2]-Cycloadditionsproduktes **80a** unter Ausbildung einer Ruthenium-Stickstoff-Bindung.



Schema 3.6.2. [2+2]-Cycloadditionsreaktion von Carbenkomplex **53** mit Isocyanaten.

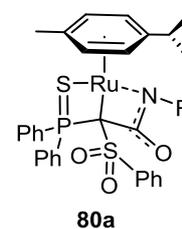
Die Umsetzung einer Lösung des Carbenkomplexes **53** in Toluol mit *tert*-Butyl- bzw. Phenylthioisocyanat führte ebenfalls innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur zu einer roten Reaktionslösung, was auf den vollständigen Umsatz von **53** hindeutete (Schema 3.6.3.). Dabei lagen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der selektiv gebildeten Verbindungen

mit $\delta_P = 78.3$ ppm (**81a**) bzw. $\delta_P = 79.0$ ppm (**81b**) in einem ähnlichen Bereich verglichen mit denen der Isocyanat-Cycloadditionsprodukte **80a/b**. Die Komplexe **81a** und **81b** konnten analysenrein und in guten Ausbeuten (86% bzw. 90%) isoliert und vollständig charakterisiert werden. Beim Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **80a/b** und **81a/b** konnten zudem analoge Signalsätze, wie bspw. das charakteristische Dublett des PCS-Kohlenstoffatoms bei etwa $\delta_C = 38$ ppm ($^1J_{PC} \approx 28$ ppm) gefunden werden. Einen signifikanten Unterschied zwischen den Thioisocyanat- und Isocyanat-Addukten konnte allerdings in den ^{15}N -NMR-Spektren beobachtet werden. So konnten für **81a** bzw. **81b** ^{15}N -Signale bei $\delta_N = -46.2$ ppm bzw. $\delta_N = -70.6$ ppm detektiert gefunden werden. Eine derartige Hochfeldverschiebung ließ vermuten, dass die Stickstoffatome in **80a/b** eine andere chemische Umgebung als jene in **81a/b** aufweisen. Durch langsames Abdampfen von Dichlormethan konnten rote Kristalle von **81a** und **81b** erhalten werden, die eine Aufklärung der Molekülstruktur im Festkörper erlaubten (Abb. 3.6.1.) und die Bildung der Komplexe **81a** und **81b** bestätigten. In diesen erfolgte die Bildung einer Ru–S-Bindung und nicht, wie in **80**, die Ausbildung einer Ru–N-Bindung.



Schema 3.6.3. [2+2]-Cycloadditionsreaktion von Carbenkomplex **53** mit Thioisocyanaten.

Die röntgenstrukturanalytischen Details der Verbindungen sind in Tabelle 3.6.1. aufgelistet. Dabei haben alle drei Molekülstrukturen eine Verlängerung der Ru–C-Bindung von $1.965(2)$ Å in Carbenkomplex **53** auf etwa 2.2 Å [**80a**: $2.187(2)$ Å, **31a**: $2.205(2)$ Å, **80b**: $2.228(2)$ Å] gemein, was auf die Aufhebung der Ru=C-Doppel- zu einer Einfachbindung zurückzuführen ist. Komplex **80a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei in der asymmetrischen Einheit beide Enantiomere vorliegen, die durch Addition des Isocyanats von beiden Seiten der vormaligen Ru=C-Doppelbindung gebildet werden. **80a** weist einen Ru–N–C–C-Vierling als zentrales Strukturmotiv auf, in dem das relativ zum Sauerstoff- weichere Stickstoffatom an das Ruthenium-Zentrum koordiniert. Insgesamt können die aus der Umsetzung mit Isocyanaten erhaltenen Cycloadditionskomplexe mit literaturbekannten Vertretern verglichen werden. So lieferte die röntgenstrukturanalytische Untersuchung von **80a** eine C30–O3 Bindungslänge von $1.227(3)$ Å, die vergleichbar mit jener in *Liddle's* Urankomplex **E** [$1.242(4)$ Å] ist und in Analogie als C=O-Doppelbindung (1.24 Å) betrachtet werden kann.^[73] Der C30–N1-Abstand hingegen liegt mit $1.331(3)$ Å [Urakomplex **E**: $1.334(4)$ Å] zwischen den Kovalenzradien einer



C–N-Einfach (1.46 Å)- und einer C=N-Doppelbindung (1.27 Å)^[74] und deutet auf eine leichte Delokalisierung der Elektronen hin. Zudem ist der Ru–N1-Abstand mit 2.095(2) Å größer als in typischen Ruthenium-Amidokomplexen (1.96 Å)^[74], was auf einen dativen Wechselwirkungsanteil zwischen Metall und Stickstoffatom hindeutet und die leichte Delokalisierung innerhalb des N1–C30–O3-Fragments erklärt (siehe rechts). Im Gegensatz dazu weisen die Thioisocyanat-Addukte **81a** und **81b** einen Ru–S–C–C-Vierling als zentrales Strukturmotiv auf. In Analogie zu Komplex **80a** bindet das weichere (Schwefel-)Atom an das weiche Ruthenium-Zentrum, während das härtere (Stickstoff-)Atom keine Koordination zum Metall aufweist. Demnach kann festgehalten werden, dass die Bildung der Cycloadditionsprodukte den Prinzipien des HSAB-Konzeptes folgt. Mit einer C30–N1-Bindungslänge von 1.263(3) (**81a**) bzw. 1.277(3) Å (**81b**) liegen die Abstände im Bereich von C=N-Doppelbindungen (1.27 Å)^[74], sodass die Cycloadditionsprodukte ausgehend von Thioisocyanaten als Komplexe mit Imin-Charakter klassifiziert werden können. Im Gegensatz zu dem aus der Umsetzung mit *t*BuNCO gebildeten Cycloadditionsprodukts **80a** konnte für sowohl **81a** als auch **81b** nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit detektiert werden.

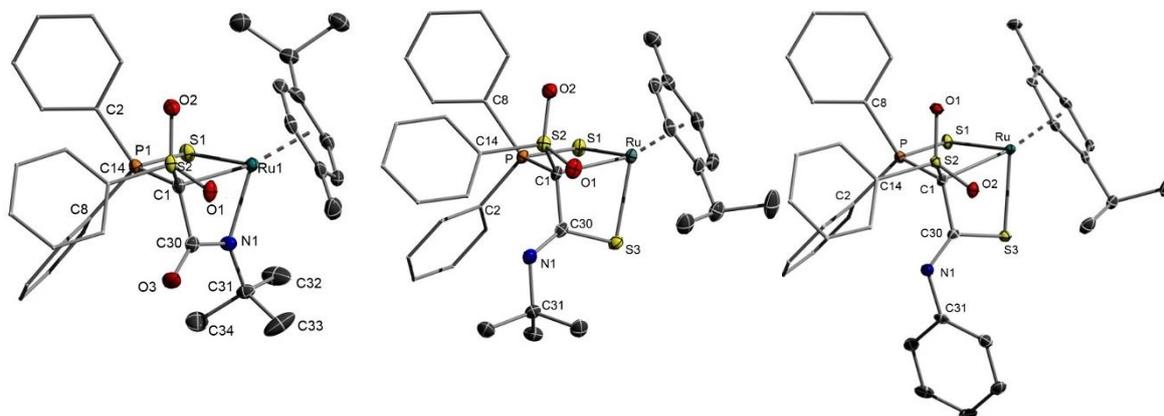


Abb. 3.6.1. Molekülstrukturen der Cycloadditionsprodukte **80a**, **81a** und **81b** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **80a**: Ru–C1 2.187(2), Ru–N1 2.095(2), S2–C1 1.757(2), P–C1 1.794(2), S1–P 2.0087(9), C1–C30 1.543(3), C30–N1 1.331(3), C1–Ru–N1 63.03(8), P1–C1–C30 108.82(16). **81a**: Ru–C1 2.205(2), Ru–S3 2.3675(6), S2–C1 1.778(2), P–C1 1.817(2), S1–P 2.0013(8), C1–C30 1.531(3), C30–N1 1.263(3), C1–Ru–S3 69.26(6), P1–C1–C30 108.57(14). **81b**: Ru–C1 2.228(2), Ru–S3 2.3609(6), S2–C1 1.768(3), P–C1 1.803(3), S1–P 2.0055(9), C1–C30 1.518(3), C30–N1 1.277(3), C30–O3 1.227(3), C1–Ru–S 369.34(6), P1–C1–C30 109.79(17).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tab. 3.6.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **80a**, **81a** und **81b**.

Parameter	Verbindung 80a	Verbindung 81a	Verbindung 81b
Summenformel	C ₃₄ H ₃₈ NO ₃ PRuS ₂	C ₃₄ H ₃₈ NO ₂ PRuS ₃	C ₃₆ H ₃₄ NO ₂ PRuS ₃
Formelmasse	704.81 g·mol ⁻¹	720.87 g·mol ⁻¹	740.86 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
	a = 10.9184(7) Å	a = 10.8646(11) Å	a = 10.1992(4) Å
	b = 14.2275(9) Å	b = 17.7665(17) Å	b = 12.5648(5) Å
	c = 21.9330(14) Å	c = 16.7228(16) Å	c = 13.5614(6) Å
Zelldimension	α = 89.739(2)°	α = 90°	α = 98.611(2)°
	β = 85.986(2)°	β = 95.704(4)°	β = 110.524(2)°
	γ = 71.341(2)°	γ = 90°	γ = 95.420(2)°
Zellvolumen	3219.5(4) Å ³	3212.0(5) Å ³	1588.85(11) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4	Z = 2
berechnete Dichte	1.454 g·cm ⁻³	1.491 g·cm ⁻³	1.549 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.701 mm ⁻¹	0.765 mm ⁻¹	0.766 mm ⁻¹
F(000)	1456	1488	760
Kristallgröße	0.13 x 0.08 x 0.05 mm ³	0.21 x 0.18 x 0.11 mm ³	0.14 x 0.12 x 0.09 mm ³
Messbereich Θ	1.51 bis 25.00°	2.43 bis 25.00°	1.64 bis 26.49°
	-12 ≤ h ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12
Indexbereich	-16 ≤ k ≤ 16	-21 ≤ k ≤ 21	-15 ≤ k ≤ 15
	-26 ≤ l ≤ 26	-19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ l ≤ 16
Anzahl gemessener Reflexe	39009	44139	18393
unabhängige Reflexe	11313 (<i>R</i> _{int} = 0.0322)	5637 (<i>R</i> _{int} = 0.0553)	6541 (<i>R</i> _{int} = 0.0237)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Restraints/Parameter	11313/0/769	5637/0/385	6541/0/400
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.017	1.061	1.032
endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0283, <i>wR</i> ₂ = 0.0640	<i>R</i> ₁ = 0.0253, <i>wR</i> ₂ = 0.0630	<i>R</i> ₁ = 0.0276, <i>wR</i> ₂ = 0.0606
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0377, <i>wR</i> ₂ = 0.0684	<i>R</i> ₁ = 0.0314, <i>wR</i> ₂ = 0.0687	<i>R</i> ₁ = 0.0353, <i>wR</i> ₂ = 0.0642
Restelektronendichte	0.493 und -0.437 e·Å ⁻³	0.783 und -0.428 e·Å ⁻³	0.479 und -0.374 e·Å ⁻³

3.7 DARSTELLUNG EINES BEI RAUMTEMPERATUR-STABILEN, SULFONYL-STABILISIERTEN Li/Cl-CARBENOID^h

Mithilfe der Einführung der stabilisierenden Thiophosphoryl- und Sulfonyl-Substituenten in **20**, konnte bereits die Stabilisierung und Isolierung des Methandiids **20-Li₂** ermöglicht werden. Dabei konnte durch Optimierung des Liganddesigns die allgemein bekannte Instabilität und hohe Reaktivität dieser zweifach metallierten Spezies kontrolliert und eine Handhabung ermöglicht werden. In diesem Zusammenhang wäre es wünschenswert, den beobachteten Stabilisierungseffekt der Substituenten in **20** optimal auszunutzen und auf weitere hochreaktive Verbindungsklassen zu übertragen. Hierbei wäre z.B. die kontrollierte Synthese und Isolierung von stabilisierten Carbenoiden denkbar.

Bei Carbenoiden handelt es sich im Allgemeinen um Verbindungen, die zwar eine Carbenartige Reaktivität aufweisen, aber nicht notwendigerweise als solche vorliegen. Charakteristisch bei solchen carbenoiden Spezies ist dabei deren struktureller Aufbau. In diesem Zusammenhang werden Carbenoide als Verbindungen klassifiziert, in denen an einem metallierten Kohlenstoffatom gleichzeitig eine Abgangsgruppe gebunden ist (Abb. 3.7.1., rechts). Basierend auf diesem Strukturmotiv kann ausgehend von Carbenoiden durch Salzeliminierung *in situ* eine Spezies mit Carben-ähnlichen Eigenschaften gebildet und als solche in Folgereaktionen weiter umgesetzt werden. Somit ermöglicht der Einsatz von Carbenoiden den Zugang zu Carbenen, deren Synthese und Handhabung in der Regel nur schwer kontrollierbar sind. Der wohl bekannteste Vertreter eines solchen carbenoiden Systems stellt dabei das aus Diiodmethan und Zink zugängliche Simmons-Smith-Reagenz **A** dar (Abb. 3.7.1., links), welches hauptsächlich in Cyclopropanierungsreaktion eingesetzt wird.^[75] Insgesamt finden carbenoide Systeme bis heute ihre größte Anwendung als Reagenzien in Cyclopropanierungsreaktionen.

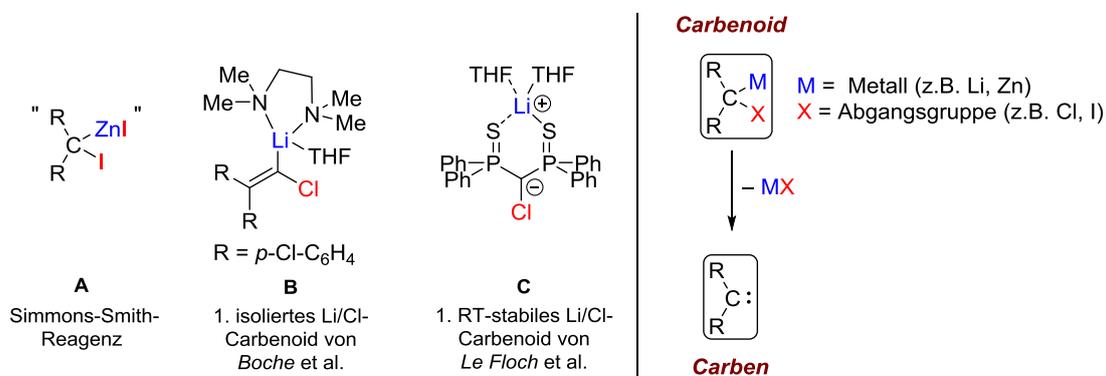
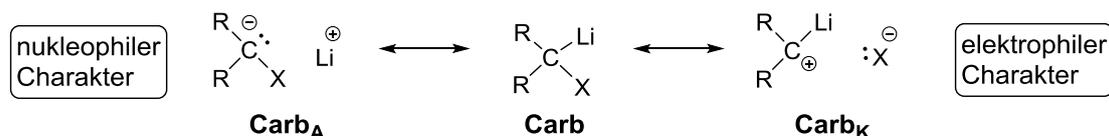


Abb. 3.7.1. Beispiele für Carbenoide (links); schematische Darstellung zur Bildung eines Carbens ausgehend von einem Carbenoid unter Salzeliminierung (rechts).

^h Reproduced with permission from: a) J. Becker, V. H. Gessner, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4320, by permission of The Royal Society of Chemistry, <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/dt/c3dt52800f>. b) S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15517–15520. Copyright 2014 American Chemical Society.

Im Allgemeinen kann Carbenoiden, wie anderen Organometallverbindungen, eine carbanionische Natur und somit ein nukleophiler Charakter zugesprochen werden. Die Tatsache, dass Carbenoide Cyclopropanierungsreaktionen eingehen können, basiert allerdings auch auf deren Elektrophilie. In Analogie zu Carbenen leitet sich daraus das wesentliche Merkmal für Carbenoide, nämlich deren ambiphiler Charakter, ab (Schema 3.7.1.).^[76] Dabei ist für die Elektrophilie das Vorhandensein einer Abgangsgruppe essentiell. So kann unter 1,1-Eliminierung eine Salzeleminierung (z.B. LiCl) erfolgen, die zur Bildung des Carbens führt. Diese 1,1-Eliminierung findet in den meisten Fällen bereits bei tiefen Temperaturen statt und führt somit zur Instabilität und hohen Reaktivität dieser Verbindungsklasse. Demnach spielt die Stabilisierung von carbenoiden Spezies eine wichtige Rolle, um gezielt Reaktionen zu ermöglichen. In diesem Zusammenhang publizierten *Le Floch* und Mitarbeiter im Jahre 2007 das erste bei Raumtemperatur stabile Li/Cl-Carbenoid **B** (Abb. 3.7.1., links), wobei hier zur Stabilisierung Thiophosphoryl-Gruppen in α -Stellung zum carbenoiden Kohlenstoffatom verwendet wurden.^[77] Dabei gelang die Synthese von **B** durch Oxidation des entsprechenden Methandiids mit Hexachlorethan (C_2Cl_6), was das Potential der zweifach metallierten Verbindungen als Vorstufe für die Synthese von Carbenoiden widerspiegelt. In weiteren Untersuchungen des Systems **B** in der Arbeitsgruppe um *Le Floch* konnte gezeigt werden, dass die carbenoide Spezies für die Synthese von Übergangsmetallcarbenkomplexen, in diesem Fall eines Palladium-Carbenkomplexes, eingesetzt und somit der elektrophile Charakter von **B** nachgewiesen werden konnte.^[77]

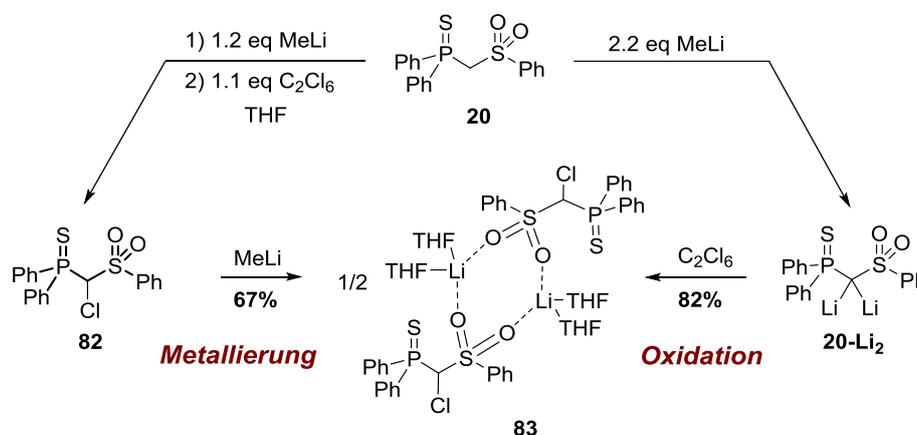


Schema 3.7.1. Anionische (**Carb_A**) und kationische (**Carb_K**) Grenzstrukturen eines Lithium-Carbenoids (**Carb**).

Darauf aufbauend sollte in dieser Arbeit untersucht werden, inwieweit die Sulfonyl-Einheit im Ligandensystem **20** über ähnliche Stabilisierungseffekte verfügt. Um die Isolierung eines Sulfonyl-substituierten Li/Cl-Carbenoids zu ermöglichen, wurden zwei verschiedene Synthesewege getestet (Schema 3.7.2.). Zum einen sollte **83** durch direkte Metallierung der einfach chlorierten Vorstufe **82** dargestellt werden. Dazu wurde zunächst Verbindung **82** ausgehend von Sulfon **20** synthetisiert. Nach einfacher Deprotonierung des zweifach protonierten Systems **20** wurde das gebildete Monoanion *in situ* mit einem Äquivalent Hexachlorethan abgefangen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung konnte Verbindung **82** in einer Ausbeute von 42% als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden. Hierbei konnten im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-

Spektrum ein Signal bei $\delta_P = 45.5$ ppm und im Protonenspektrum ein charakteristisches Dublett bei $\delta_H = 5.69$ ppm ($^2J_{PH} = 5.11$ Hz) detektiert werden. Zudem konnte die Molekülstruktur von **82** im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 3.7.2.).

Die anschließende Umsetzung einer THF-Lösung von **82** mit einem Äquivalent Methyllithium bei -78 °C führte zur Bildung des gewünschten Carbenoids **83**. Dabei konnte **83** nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 67% erhalten werden. Zum anderen konnte **83** durch Oxidation des Methandiids **20-Li₂** mit Hexachlorethan (C_2Cl_6) dargestellt werden. Dazu wurde eine Lösung des Dianions in THF tropfenweise mit einem Äquivalent C_2Cl_6 gelöst in THF bei -30 °C versetzt. Auch hier gelang nach Aufarbeitung die Isolierung von **83** in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffes in einer Ausbeute von 82%. Letztere Methode stellte dabei die effektivere bezüglich der Ausbeute dar. Während sich **83** im Festkörper und unter Schutzgasbedingungen als Raumtemperatur-stabil erwies, konnte in THF- oder Toluol-Lösungen innerhalb einer Woche Protonierung zur chlorierten Verbindung **82** beobachtet werden.



Schema 3.7.2. Darstellung des Li/Cl-Carbenoids **83** über zwei verschiedene Syntheserouten.

Das Li/Cl-Carbenoid **83** zeichnet sich im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum durch ein Signal bei $\delta_P = 40.3$ ppm aus, welches relativ zum Dianion **20-Li₂** ($\delta_P = 26.4$ ppm) tieffeldverschoben, relativ zur chlorierten Spezies **82** jedoch leicht hochfeldverschoben ($\delta_P = 45.5$ ppm) liegt. Zusätzlich wird **82** durch ein Signal im 7Li -NMR bei $\delta_{Li} = 1.02$ ppm charakterisiert. Das Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms erscheint als Dublett bei $\delta_C = 56.0$ ppm ($^1J_{PC} = 91.5$ Hz) und liegt somit hochfeldverschoben im Vergleich zur chlorierten Spezies **82** ($\delta_C = 72.2$ ppm, $^1J_{PC} = 33.8$ Hz). Eine zu **83** analoge Abschirmung des metallierten Kohlenstoffatoms relativ zur chlorierten Vorstufe wurde ebenfalls von *Le Floch* und Mitarbeitern bezüglich des BTM-basierten Carbenoids **B** beschrieben. Hierbei konnte im $^{13}C\{^1H\}$ -Spektrum des chlorierten Liganden ein charakteristisches Signal für das Kohlenstoffatom der PCP-Brücke bei $\delta_C = 53.7$ ppm ($^1J_{PC} = 38.1$ Hz) gefunden werden, während das ^{13}C -NMR-Signal des PCP-

Atoms in Carbenoid **B** als Dublett bei $\delta_C = 38.5$ ppm ($^1J_{PC} = 80.0$ Hz) detektiert wurde.^[77] Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunde von **83** und **B** sind dabei im Widerspruch zu den ^{13}C -NMR-Signalen unstabiler Carbenoide, die für gewöhnlich eine deutliche Entschirmung mit chemischen Verschiebungen der Carbenoid-Kohlenstoffatome bis zu $\delta_C = 280$ ppm aufweisen. Die beobachtete Abschirmung im ^{13}C -NMR-Spektrum von **83** lieferte dabei erste Hinweise darauf, dass der C–Cl-Bindung keine signifikante Polarisierung zugesprochen werden kann und deutet auf einen geringen carbenoiden Charakter hin.^[78]

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung konnten Einkristalle von Carbenoid **83** erhalten werden, die eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung zuließen. **83** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und liegt im Festkörper als Dimer vor. Das zentrale Strukturmotiv bildet ein (S–O–Li–O)₂-Achtring, in dem die Lithiumatome allein durch die Sauerstofffunktionen der Sulfonyl-Einheit sowie durch zwei zusätzliche THF-Moleküle koordiniert werden (Abb. 3.7.2.). Ein direkter Kontakt zwischen dem Carbenoid-Kohlenstoff- und dem Lithiumatom besteht nicht. Die beiden metallierten Kohlenstoffzentren weisen eine leichte Pyramidalisierung auf [Winkelsummen: 353.2(1)° und 354.2(1)°], was zu stereogenen Zentren an den C1-Atomen führt. Dabei zeigen die Carbenoid-Einheiten im Dimer unterschiedliche Konfigurationen am Kohlenstoffatom. Die P–C1- [durchschnittlich 1.757(2) Å] und S–C1-Bindungslängen [1.668(2) Å] sind kürzer als in der protonierten Vorstufe, jedoch länger als in der monolithierten Verbindung **20-Li** oder Methandiid **20-Li₂**. Eine Gegenüberstellung der Bindungslängen in diesen Verbindungen ist in Tabelle 3.7.2. aufgeführt. Eine durch die Deprotonierung verursachte Verkürzung der Bindungslängen im Liganden-Rückgrat lässt sich durch verstärkte elektrostatische Wechselwirkungen im P^{δ+}–C^{δ-}–S^{δ+}-Fragment erklären, wie dies bspw. auch schon bei der Deprotonierung des zweifach protonierten Sulfons **20** zum Mono- bzw. zum Dianion beobachtet wurde.^[10] Die Verkürzung der Bindungslängen in der Reihe **82**, **83**, **20-Li** und **20-Li₂** spiegelt so die zunehmende Ladung am zentralen Kohlenstoffatom wider.

Beim Vergleich der C–Cl-Bindungslängen fällt auf, dass sich diese bei der Deprotonierung von **82** zum Carbenoid **83** nicht merklich verändert. In der Literatur wurde hingegen eine Verlängerung der C–Cl-Bindung beobachtet, was eine geschwächte Bindung und somit die verstärkte Abgangstendenz des Halogenids wiedergibt. So konnte bspw. im ersten durch *Boche* et al. isolierten und röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Li/Cl-Carbenoid **B** (Abb. 3.7.1.) eine um 12.6 pm längere C–Cl-Bindung als im unlithiierten Vinylchlorid gefunden werden.^[76] Demnach bestätigt der röntgenstrukturanalytische Befund die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Beobachtungen, sodass sich **83** lediglich durch einen schwach ausgeprägten carbenoiden Charakter auszeichnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

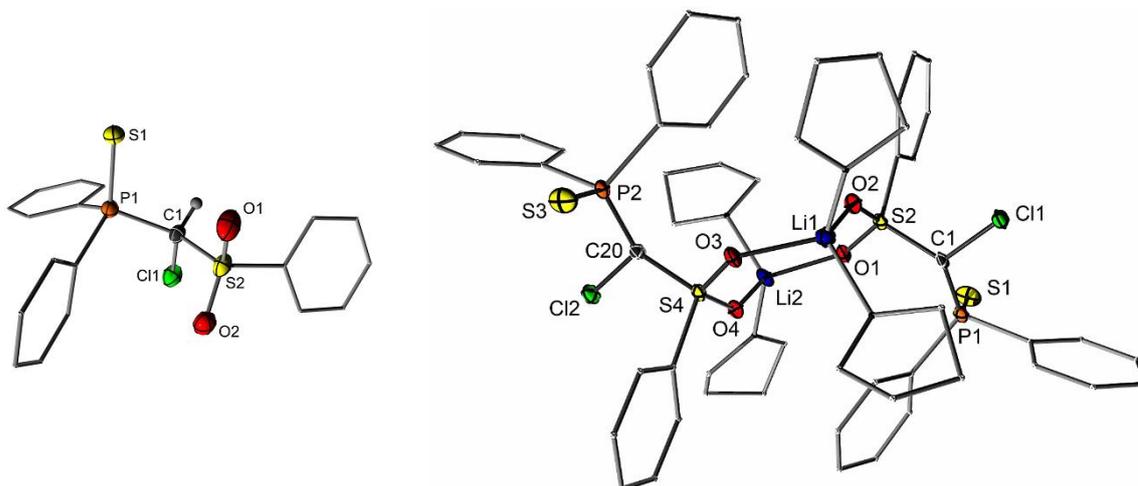


Abb. 3.7.2. Molekülstrukturen des chlorierten Liganden **82** (links) und des Li/Cl-Carbenoids **83** (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des PCHS-Brückenatoms in **82** wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **82**: P1–C1 1.874(3), P1–S1 1.954(1), Cl1–C1 1.762(3), S2–O2 1.430(3), S2–O1 1.432(3), S2–C1 1.818(3), Cl1b–C1b 1.763(3), S1b–P1b 1.938(1), S2b–O2b 1.437(2), S2b–O1b 1.437(2), S2b–C1b 1.810(3), P1b–C1b 1.861(3), Cl1–C1–S2 107.70(17), Cl1–C1–P1 113.4(2), S2–C1–P1 114.9(2), Cl1b–C1b–S2b 108.6(2), Cl1b–C1b–P1b 109.4(2), S2b–C1b–P1b 115.4(2). **83**: Cl1–C1 1.757(2), Cl2–C20 1.758(2), S1–P1 1.9674(8), S2–O2 1.4550(15), S2–O1 1.4576(15), S2–C1 1.665(2), S3–P2 1.9694(8), S4–O4 1.4548(15), S4–O3 1.4551(15), S4–C20 1.670(2), P1–C1 1.760(2), P2–C20 1.753(2), O1–Li2 1.949(4), O2–Li1 1.913(4), O3–Li1 1.927(4), O4–Li2 1.924(4); S2–C1–P1 122.70(12), S2–C1–Cl1 111.39(11), P1–C1–Cl1 119.12(11), S4–C20–Cl2 111.05(11), S4–C20–P2 122.84(12), Cl2–C20–P2 120.28(11).

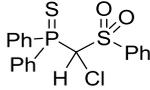
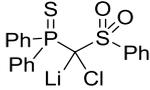
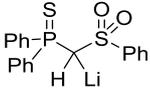
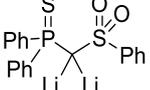
Tab. 3.7.1. Röntgenstrukturanalytische Details und Strukturverfeinerung von **82** und **83**.

Parameter	Verbindung 82	Verbindung 83
Summenformel	C ₃₈ H ₃₂ Cl ₂ O ₄ P ₂ S ₄	C ₅₄ H ₆₂ Cl ₂ Li ₂ O ₈ P ₂ S ₄
Formelmasse	813.72 g·mol ⁻¹	1114.04 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension	a = 14.6305(10) Å	a = 10.7495(7) Å
	b = 24.0872(16) Å	b = 14.3410(10) Å
	c = 10.8747(8) Å	c = 18.4656(13) Å
	α = 90°	α = 84.130(2)°
	β = 98.829(2)°	β = 75.385(2)°
	γ = 90°	γ = 84.843(2)°
Zellvolumen	3786.9(5) Å ³	2734.0(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2
berechnete Dichte	1.427 g·cm ⁻³	1.353 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.517 mm ⁻¹	0.382 mm ⁻¹

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

F(000)	1680	1168
Kristallgröße	0.31 x 0.30 x 0.27 mm ³	0.18 x 0.18 x 0.06 mm ³
Messbereich Θ	1.41 bis 25.00°	1.14 bis 25.00°
Indexbereich	-17 $\leq h \leq$ 17	-12 $\leq h \leq$ 12
Anzahl gemessener Reflexe	45022	28561
unabhängige Reflexe	6660 ($R_{\text{int}} = 0.0406$)	9559 ($R_{\text{int}} = 0.0337$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	9559/0/649	9559/0/649
Goodness-of-fit on F^2	1.057	1.033
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.1227$	$R_1 = 0.0477$, $wR_2 = 0.1270$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0571$, $wR_2 = 0.1277$	$R_1 = 0.0625$, $wR_2 = 0.1412$
Restelektronendichte	1.328 und -1.013 e-Å ⁻³	1.246 und -0.391 e-Å ⁻³

Tab. 3.7.2. Vergleich der wichtigsten Bindungslängen und -winkel sowie Ladung und Bindungsindizes des Carbenoids **83** mit verwandten Verbindungen.

				
	82	83	20-Li	20-Li₂
C–S [Å]	1.814(3)	1.668(2)	1.651(2)	1.613(3)
C–P [Å]	1.868(3)	1.757(2)	1.740(3)	1.710(3)
C–Cl [Å] exp (ber.) ^[a]	1.763(3) (1.792)	1.758(2) (1.800)	–	–
P–C–S [°]	115.2(2)	122.8(1)	124.6(2)	121.4(2)
δ_{C} , $^1J_{\text{CP}}$ [ppm, Hz]	72.2, 33.8	56.0, 91.5	44.0, 109.8	50.6 (br)
q_{C} (ber.) ^[a]	-0.774	-1.001	-1.208	-1.447
q_{Li} (ber.) ^[a]	–	0.644	0.645	0.562
q_{Cl} (ber.) ^[a]	-0.019	-0.033	–	–
WBI C–Cl ^[a]	1.024	0.996	–	–
WBI C–Li ^[a] (Durchschnitt)	–	0.015	0.011	0.176, 0.017

[a] Berechnete Werte beziehen sich auf ein Methyl-substituiertes Modellsystem.

Der geringe carbenoide Charakter von **83** konnte zudem durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden, die einen nur geringfügig kleineren WBI der C–Cl-Bindung im Carbenoid (WBI_{C–Cl} = 0.996) als in **82** (WBI_{C–Cl} = 1.024) zeigten (vgl. Tab. 3.7.2.). Außerdem konnte keine Polarisierung der negativen Ladung zum Chloratom hin beobachtet werden, was für dessen schwachen Abgangsgruppencharakter spricht. Ähnlich Ergebnisse wurden bei der Betrachtung monomerer Aggregationsformen des Carbenoids bspw. mit Li–C-Kontakt (Abb. 3.7.3.) beobachtet, sodass der Art der Koordination nur einen geringfügigen Einfluss auf die elektronische Struktur von **83** zugesprochen werden kann. Zum besseren Vergleich wurden

außerdem die Eigenschaften des hochreaktiven Carbenoids $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$ (**D**) (dimere und monomere Etheraddukte) und des von *Le Floch* et al. publizierten Bis(thiophosphoryl)-substituierten Carbenoids **C** mit einbezogen. Im Falle von **D** führte die Metallierung des „Precursors“ CH_3Cl zu einem Anstieg der negativen Ladung des Chlor-Substituenten sowie zur Verlängerung der C–Cl-Bindung ($> 0.1 \text{ \AA}$) und Verringerung des WBI(C-Cl) um etwa 0.1. Im Gegensatz dazu konnten derartige Merkmale nicht für das BPM-basierte Carbenoid von *Le Floch* und Mitarbeitern beobachtet, sondern zur Sulfonyl-stabilisierten Verbindung **83** analoge Eigenschaften gefunden werden. Dennoch konnte dem BPM-System eine carbenoide Reaktivität (z.B. Carbenkomplexbildung) nachgewiesen werden, was Grund zur Annahme gab, dass die Verlängerung und Polarisierung der C–Cl-Bindung keine ausschlaggebenden Kriterien für carbenoides Verhalten zu sein scheinen.

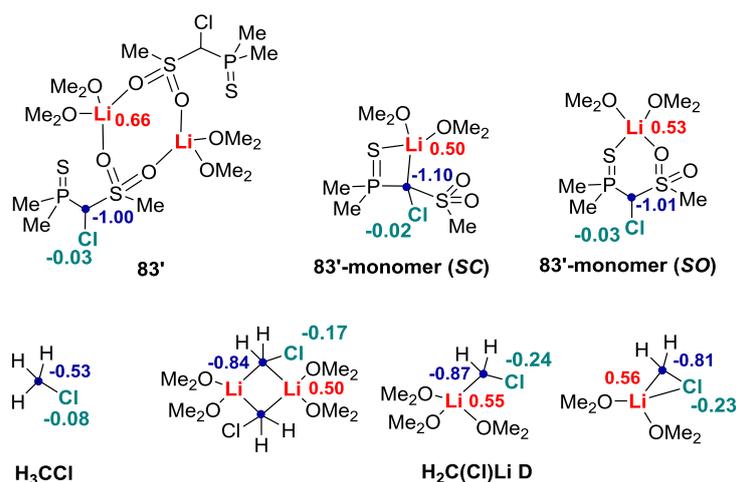


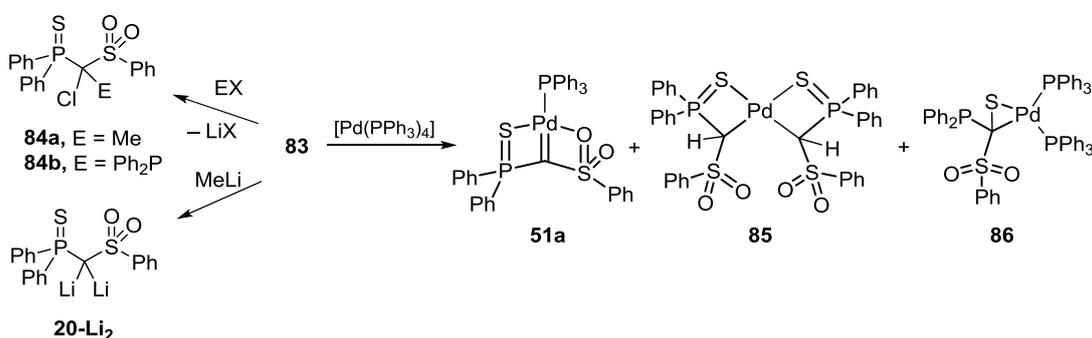
Abb. 3.7.3. Untersuchte Modellsysteme und berechnete NBO-Ladungen von **83'** (oben) und $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$ (**D**) (unten) [B3LYP/6-311+g(d,p)].

Insgesamt zeigten die quantenchemischen Untersuchungen eine Stabilisierung der negativen Ladung durch die Sulfonyl- und Thiophosphoryl-Spezies (elektrostatische Wechselwirkungen und negative Hyperkonjugationseffekte) und unterstützten die röntgenstrukturanalytischen Befunde, die bereits auf einen geringen carbenoiden Charakter von **83** hinwiesen.

Zur experimentellen Bestimmung der Ambiphilie wurde das Reaktionsverhalten von **83** gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen untersucht. Bezüglich der Nucleophilie reagierte **83** erwartungsgemäß mit Elektrophilen wie Methyljodid (MeI) oder Chlordiphenylphosphan (Ph_2PCI) unter Salzeliminierung zu den entsprechenden Produkten **84a** und **84b** (Schema 3.7.3.). Nach Versetzen einer Lösung des Carbenoids **83** in THF mit Methyljodid bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte nach drei Stunden die selektive Bildung von **84a** mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle nachgewiesen werden. Verbindung **84a** zeichnet sich durch ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta_{\text{P}} = 55.8 \text{ ppm}$ aus. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte das Signal der Methyl-Gruppe als Dublett bei 2.10 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 14.0 \text{ Hz}$) detektiert werden. Nach

säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **84a** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 54% isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert werden. Im Gegensatz dazu konnte die Abfangreaktion von **83** mit Chlordiphenylphosphan nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach Zugabe des Phosphans zu einer Lösung von **83** in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte innerhalb von vier Stunden ein sich aus der Reaktionslösung absetzender Niederschlag beobachtet werden, was auf die Bildung von Lithiumchlorid hindeutete. Die erfolgreiche Synthese von **84b** äußerte sich in zwei neuen Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{P}} = 37.8$ ($^2J_{\text{PP}} = 37.1$ Hz) und 58.1 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 37.1$ Hz), welche eindeutig den Phosphoratomen in **84b** zugeordnet werden konnten. Aufgrund der Instabilität von **84b** in Lösung konnte die Verbindung zwar nicht isoliert und vollständig charakterisiert, die selektive Bildung von **84b** allerdings bestätigt werden.

Um die Elektrophilie des Carbenoids **83** zu testen, wurden Cyclopropanierungsreaktionen mit Cyclohexen in Analogie zu Umsetzungen mit weniger stabilen Carbenoiden getestet. In diesem Zusammenhang lieferten Umsetzungen des Carbenoids **83** mit Cyclohexen in THF oder Toluol bei einer Temperaturspanne von Raumtemperatur bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine neuen Produkte. Hierbei konnte entweder keine Reaktion oder Zersetzung von **83** zum protonierten Liganden **82** detektiert werden. Zur weiteren Untersuchung des elektrophilen Charakters von Carbenoid **83** wurde jenes mit Methyllithium umgesetzt. Anstelle eines Austausches des Chlor-Substituenten gegen eine Methyl-Gruppe fand hierbei ein Cl/Li-Austausch unter Ausbildung des Dianions **20-Li₂** statt (Schema 3.7.3., links unten). Diese unerwartete Reaktivität unterstreicht die Stabilität des Methandiids **20-Li₂**.



Schema 3.7.3. Reaktivitätsstudien zu **83**.

In Anlehnung an das von *Le Floch* und Mitarbeitern etablierte System **B**, welches als Carben-Quelle bei der Synthese eines Palladium-Carbenkomplexes eingesetzt werden konnte, wurde **83** mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ umgesetzt. Dazu wurde eine Lösung des Carbenoids **83** in Toluol zu einer Suspension des Palladiumkomplexes in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit konnte die Bildung des gewünschten Carbenkomplexes **51a** mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer

Untersuchung der dunkelroten Reaktionslösung nachgewiesen werden. **51a** konnte hierbei durch zwei Dubletts gleicher Intensität bei $\delta_P = 17.9$ und 39.9 ppm ($^3J_{PP} = 38.7$ Hz) charakterisiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte für die vier Wasserstoffatome der Diphenylphosphansulfid-Einheit in *ortho*-Position nur ein Signal bei $\delta_H = 7.94$ - 8.02 ppm gefunden werden, was auf das Fehlen eines Stereozentrums und auf Planarität des Carben-Kohlenstoffatoms hindeutete. Allerdings konnte ein für das Carben-Kohlenstoffatom charakteristisches Dublett im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht detektiert werden. Der Carbenkomplex erwies sich als instabil in Lösung und zersetzte sich im Laufe des Aufarbeitungsprozesses (Abtrennen des Komplexes von freiem Triphenylphosphan), was seine Isolierung in reiner Form verhinderte. Diese Instabilität ist möglicherweise auf die schlechte Koordinationsfähigkeit der Sulfonyl-Gruppe zurückzuführen (siehe Kap. 3.2.2.). Infolge der Zersetzung konnte die Bildung des Thioketonkomplexes **86** ($\delta_P = -1.29, 24.2, 28.5$ ppm) und der dimeren Spezies **85** ($\delta_P = 52.4$ ppm), welche durch Protonierung des Carbenkomplexes **51a** und anschließender Dimerisierung gebildet wird, beobachtet werden. Hierbei konnte **85** in Form eines gelben Feststoffes in 10%-iger Ausbeute isoliert werden. Einen wesentlich selektiveren Zugang zu **85** lieferte die Umsetzung des monolithiierten Methanids **20-Li** mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$, wodurch der Komplex in einer Ausbeute von 75% gewonnen werden konnte. Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung konnte **85** zudem in Form gelber Kristalle erhalten und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (Abb. 3.7.4.). **85** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C_2/c und bildet ein C_2 -symmetrisches Dimer mit dem Palladiumatom auf der C_2 -Achse. Das zentrale Palladiumatom wird leicht verzerrt quadratisch-planar von zwei Methanid-Liganden umgeben, wobei die Sulfonyl-Einheit nicht an das Metall koordiniert. Die *PCHS*-Wasserstoffatome wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert und konnten auch eindeutig $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als charakteristisches Dublett detektiert werden ($\delta_H = 4.75$, $^2J_{PH} = 4.59$ Hz).

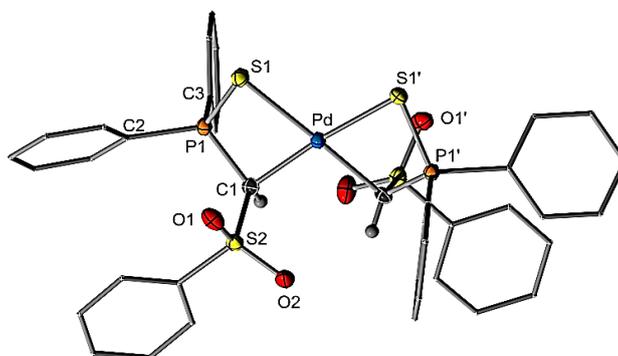


Abb. 3.7.4. Molekülstruktur des Palladiumkomplexes **85** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des *PCHS*-Brückenatoms wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Pd–C1 2.093(3), Pd–S1 2.3866(8), S1–P 2.0080(10), S2–O1 1.440(2), S2–O2 1.442(2), S2–C1 1.753(3), P–C1 1.780(3); C1–Pd–C1' 94.33(16), C1–Pd–S1 81.96(8), C1'–Pd–S1 1174.33(8), S1–Pd–S1' 102.05(4).

Zusammenfassend konnte **83** ein im Vergleich mit weniger stabilisierten Li/Cl-Carbenoiden schwächerer ambiphiler Charakter zugesprochen werden. Dabei reagierte die Verbindung mit Elektrophilen in Analogie zu gewöhnlichen α -Chlor-Organolithiumbasen. Dennoch bewies die Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ unter Ausbildung des Palladium-Carbenkomplexes den carbenoiden Charakter von **83**.

In weiteren Reaktivitätsstudien wurde das Aktivierungspotential von **83** gegenüber E–E-Bindungen untersucht. Dabei konzentrierten sich erste Untersuchungen auf die S–S-Bindung in Disulfiden. Während bei der Umsetzung von **83** mit Diphenyldisulfid sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C in THF keine Reaktion beobachtet werden konnte, führte jene mit 2,2'-Dipyridyldisulfid zu einem neuen Produkt (Schema 3.7.4.). Dabei konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung des Eduktsignals von $\delta_{\text{P}} = 40.3$ auf 48.0 ppm detektiert werden. Zudem zeigte das Spektrum neben dem neuen Produktsignal ein weiteres Signal bei $\delta_{\text{P}} = 62.5$ ppm, welches der zweifach chlorierten Spezies **89** zugeordnet werden konnte. Eine exakte Aussage über die Integralverhältnisse der beiden Produktsignale konnte allerdings nicht gemacht werden, da sich die Produkte bereits z.T. aus den NMR-Lösungen als farblose Feststoffe am Glasboden absetzten.

Aufgrund der Tatsache, dass sich die neu gebildete Verbindung als empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit erwies und sich bei der Aufarbeitung wiederum zu einer weiteren unbekanntem Spezies umsetzte, konnte hierbei die Bildung des erwarteten Aktivierungsproduktes **87** unter Lithiumchlorid-Eliminierung ausgeschlossen werden. Durch Versetzen der Reaktionslösung mit „nassem“ Diethylether konnte stattdessen der protonierte Ligand **90** in 44%-iger Ausbeute isoliert werden. Dieser zeichnete sich durch ein Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{P}} = 44.0$ ppm aus. Zudem konnte im ^1H -NMR-Spektrum das Signal des PCHS-Brückenprotons bei ungewöhnlich tiefem Feld ($\delta_{\text{H}} = 7.26\text{--}7.45$ ppm) detektiert werden.

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung konnten Einkristalle von **90** erhalten und die Molekülstruktur röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden (Abb. 3.7.5.). **90** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbc2_1$, alle weiteren röntgenstrukturanalytischen Details und Bindungslängen sind Tabelle 3.7.4. und dem Anhang zu entnehmen. Das PCHS-Brückenatom wurde hierbei in der Differenzfourierkarte gefunden und frei verfeinert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

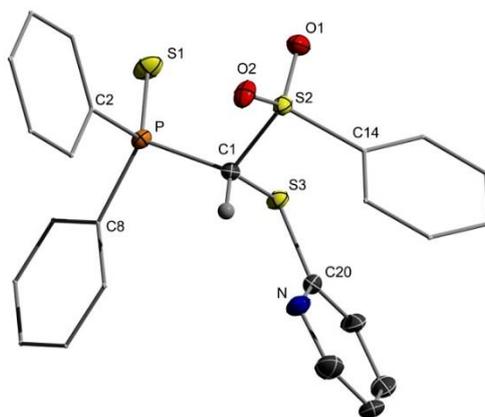
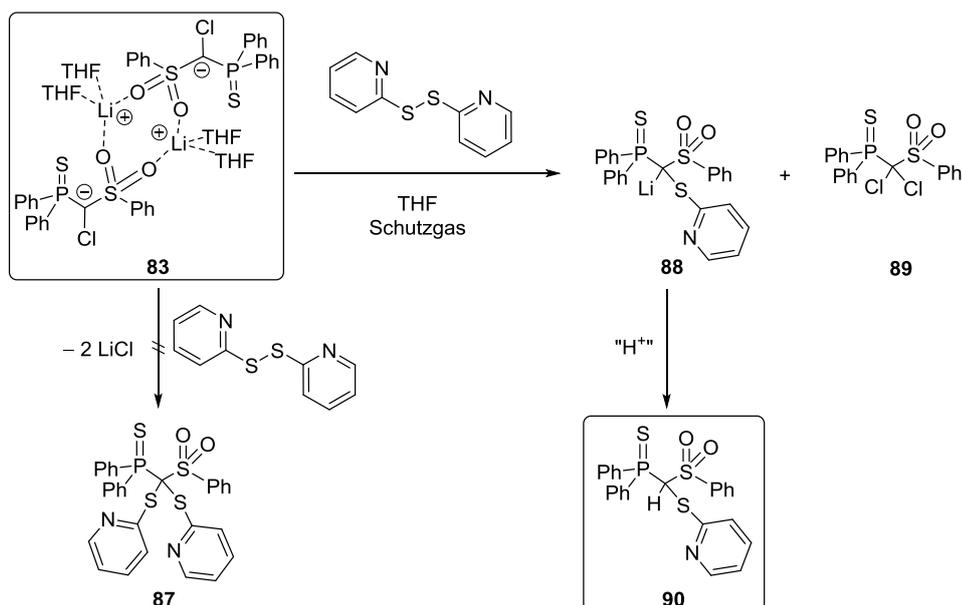


Abb. 3.7.5. Molekülstruktur von **90** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des *PCHS*-Brückenatoms wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–P1 1.854(3), C1–S2 1.819(3), C1–S3 1.803(3), S2–O2 1.444(2), S2–O1 1.433(2), S3–C20 1.786(3); S2–C1–P1 114.35(16), S2–C1–S3 111.14(16), S1–P1–C1 119.12(11).

Demnach handelt es sich bei dem bei der S–S-Spaltung gebildeten Produkt um die lithiierte Spezies **88**, die als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 42% isoliert werden konnte. Neben der charakteristischen ^{31}P -NMR-Verschiebung ($\delta_{\text{P}} = 48.4$ ppm, d^8 -THF) konnte **88** durch ein Signal im ^7Li -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{Li}} = 0.21$ ppm (d^8 -THF) charakterisiert werden. Zudem bestätigte das ^1H -NMR-Spektrum aufgrund des fehlenden *PCHS*-Wasserstoffbrückenatoms eindeutig die Bildung von Verbindung **88**. Interessanterweise entsteht **88** unabhängig von der eingesetzten Dipyridyldisulfid-Menge. Hierbei führte die Zugabe von 0.5, 1.0 oder 2.0 Äquivalenten Disulfid immer zur Bildung von **88**. Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Umsetzung mit 4,4'-Dipyridyldisulfid. Hierbei konnte nach Zugabe von 0.5 Äquivalenten des Disulfids zu einer Lösung von **83** in THF bei Raumtemperatur $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die Bildung der zu **88** analogen monolithiierten Spezies ($\delta_{\text{P}} = 48.3$ ppm, THF) und der zweifach chlorierten Verbindung **89** ($\delta_{\text{P}} = 62.5$ ppm, THF) beobachtet werden. Nach Aufarbeitung ohne Schutzgasatmosphäre konnten wenige Milligramm des zu **90** analogen protonierten Liganden isoliert, jedoch nur $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Dabei zeigte die Spezies ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 49.1$ ppm (CDCl_3). Das *PCHS*-Brückenproton konnte im ^1H -NMR-Spektrum als charakteristisches Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 5.26$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PH}} = 12.7$ Hz detektiert werden. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass eine Reaktion von **83** ausschließlich mit 2,2'- und 4,4'-Dipyridyldisulfid beobachtet wurde, während **83** mit anderen Disulfiden wie Diphenyldisulfid keine Reaktion einging. Einen entscheidenden Einfluss muss folglich das Pyridin-Stickstoffatom ausüben. In diesem Zusammenhang wäre eine Funktion dessen als Koordinationsanker für das Lithiumatom in **88** denkbar. Ein experimenteller Beweis für diese Annahme liegt allerdings noch nicht vor.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Schema 3.7.4. Reaktivität von **83** gegenüber 2,2'-Dipyridyldisulfid.

Bezüglich des Mechanismus sind noch einige Fragen unbeantwortet. So müssten bspw. nach Aufarbeitung mit „nassen“ Lösemitteln Zersetzungsprodukte des überschüssigen Disulfids, wie bspw. Mercaptopyridin, zu beobachten sein. Derartige Nebenprodukte konnten jedoch bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Zudem wäre auch ein radikalischer Mechanismus bezüglich der Bildung von **88** denkbar. Dies konnte allerdings noch nicht bestätigt werden, zumal bei der Umsetzung keine auffälligen Farbänderungen zu beobachten waren. Weitere Aufklärungsversuche stehen noch aus.

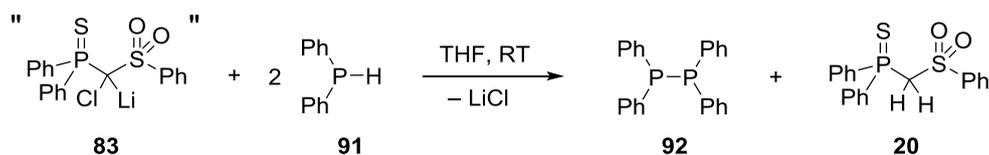
Tab. 3.7.4. Details zur Röntgenstrukturanalyse von Pd-Komplex **85** und Verbindung **90**.

Parameter	Verbindung 85	Verbindung 90
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2\text{PdS}_4$	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PS}_3$
Formelmasse	$3332.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$481.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	C_2/c	$Pbc2_1$
Zelldimension	$a = 23.4270(16) \text{ Å}$	$a = 10.0319(14) \text{ Å}$
	$b = 9.8143(7) \text{ Å}$	$b = 11.8863(16) \text{ Å}$
	$c = 22.0099(13) \text{ Å}$	$c = 38.635(5) \text{ Å}$
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
	$\beta = 135.056(4)^\circ$	$\beta = 90^\circ$
Zellvolumen	$3574.8(4) \text{ Å}^3$	$4606.9(11) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 8$

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

berechnete Dichte	1.548 g·cm ⁻³	1.389 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.882 mm ⁻¹	0.413 mm ⁻¹
F(000)	1664	2000
Kristallgröße	0.25 x 0.10 x 0.07 mm ³	0.16 x 0.12 x 0.08 mm ³
Messbereich Θ	1.95 bis 26.42°	2.03 bis 25.00°
Indexbereich	-29 \leq h \leq 29	-11 \leq h \leq 11
Anzahl gemessener Reflexe	24171	50624
unabhängige Reflexe	3663 ($R_{\text{int}} = 0.0407$)	8100 ($R_{\text{int}} = 0.0601$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	3663/0/226	8100/1/568
Goodness-of-fit on F^2	1.063	1.037
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0310$, $wR_2 = 0.0738$	$R_1 = 0.0328$, $wR_2 = 0.0681$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.0785$	$R_1 = 0.0400$, $wR_2 = 0.0721$
Restelektronendichte	0.950 und -0.580 e·Å ⁻³	0.289 und -0.284 e·Å ⁻³

Versuche zur Spaltung weiterer E–E-Bindungen wie bspw. der B–B-Bindung in Diboranen führten nicht zu ähnlichen Produkten. Hierbei konnte entweder keine Reaktion bzw. nach längeren Reaktionszeiten und erhöhten Temperaturen Zersetzung zur chlorierten Spezies **82** beobachtet werden. Ähnliche Ergebnisse lieferten Experimente zur Spaltung der B–H-Bindung in verschiedenen Boranen. Obwohl in der Arbeitsgruppe um *Gessner* diesbezüglich mit Silyl-substituierten Carbenoiden B–H-Bindungsaktivierungsreaktionen beobachtet werden konnten,^[79] ließ die Sulfonyl-stabilisierte Verbindung **83** keine derartige Reaktivität erkennen. Als Grund dafür konnten hierbei die unterschiedlichen stabilisierenden Eigenschaften zwischen Sulfonyl- und Silyl-Gruppe ausgemacht werden, die sich hier auf das Reaktionsverhalten auswirken können. Bezüglich der Aktivierung der P–H-Bindung in Diarylphosphanen jedoch konnte für beide carbenoide Spezies ein gemeinsames Reaktionsmuster gefunden werden. So zeigte die Umsetzung von **83** mit zwei Äquivalenten Diphenylphosphan (Ph_2PH) bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten einen vollständigen Umsatz zum zweifach protonierten Sulfon-Liganden **20** und einer neuen Spezies, die mithilfe der charakteristischen ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -14.8$ ppm als Tetraphenyldiphosphan (Ph_4Ph_2 , **92**) identifiziert werden konnte (Schema 3.7.5.). Folglich handelt es sich bei der beobachteten Reaktion nicht um eine P–H-Aktivierung unter Addition an das carbenoide Kohlenstoffatom, sondern um eine Dehydrokupplung des Phosphans unter Protonierung des Carbenoids zu **20** und Abspaltung von Lithiumchlorid.



Schema 3.7.5. Dehydrokupplung von Diphenylphosphan (Ph_2PH , **91**) mit Carbenoid **83**.

Bezüglich der Bildung von sowohl homo- als auch heteroatomaren E–E-Bindungen stellen Dehydrokupplungsreaktionen eine der wichtigsten Reaktionswege dar. Dabei werden jedoch für die meisten Dehydrokupplungen Übergangsmetallkatalysatoren benötigt. In diesem Zusammenhang berichteten z.B. *Sneddon* und Mitarbeiter in den 1980ern von der Pt-katalysierten Bildung von B–B-Bindungen,^[80] gefolgt von vielen weiteren Berichten über E–E-Kupplungsreaktionen mit sowohl frühen als auch späten Übergangsmetallkomplexen.^[81,82] In Bezug auf P–P-Kupplungsreaktionen berichtete die Arbeitsgruppe um *Stephan* von dem erfolgreichen Einsatz eines anionischen Zirkonocenkomplexes (Abb. 3.7.5., Komplex **A**),^[83,84] während Arbeiten von *Tilley*, *Brookhart*, *Waterman* und anderen den Einsatz von Komplexen mit späten Übergangsmetallen präsentierten (Abb. 3.7.5., **B** und **C**).^[85]

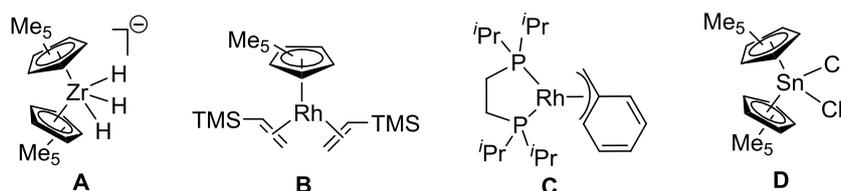
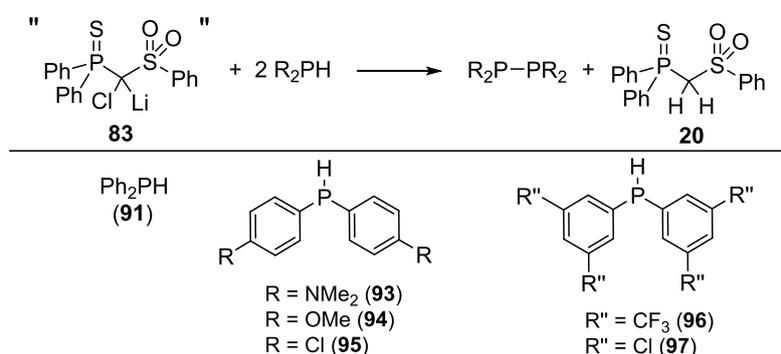


Abb. 3.7.6. Beispiele für Katalysatoren zur Dehydrokupplung von Phosphanen.

Während eine große Auswahl an Übergangsmetallhaltigen Katalysatoren für die P–P-Bindungsknüpfung zur Verfügung steht, ist bisher jedoch nur eine einzige Hauptgruppenelement-Verbindung bekannt, welche die Kupplung von Phosphanen ermöglichte. Bei dieser handelt es sich um den im Jahre 2010 von *Wright* et al. publizierten Zinnkomplex, Cp^*SnCl_2 (Abb. 3.7.6., **D**).^[86] Zwar reichten dabei bereits katalytische Mengen von **D** (10 mol-%) zur P–P-Bindungsbildung aus, jedoch waren lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen für hohe Umsätze erforderlich. Demnach stellt die Carbenoid-vermittelte Dehydrokupplung von Phosphanen zu Diphosphanen eine äußerst elegante Methode zur Bindungsknüpfung dar, ohne dabei auf a) lange Reaktionszeiten, b) hohe Temperaturen und c) teure Übergangsmetallkatalysatoren angewiesen zu sein. Zur Überprüfung der Allgemeingültigkeit der Methode wurden unterschiedlich substituierte Diarylphosphane eingesetzt, die von *Sebastian Molitor* zur Verfügung gestellt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.7.5. aufgelistet.

Das Syntheseprotokoll zeigt dabei eindeutig, dass die vorgestellte Methode nahezu quantitative Umsätze zu den jeweiligen Diphosphanen in zumeist weniger als 30 min liefert (Ansatz 2-4, 6). Eine Anwendung der Carbenoid-vermittelten Dehydrokupplung ist zudem für Phosphane mit sowohl elektronenreichen als auch -armen Aromaten möglich. Des Weiteren werden funktionelle Gruppen toleriert, sodass sogar eine Kupplung von Chlor-substituierten Arylphosphanen in guten Ausbeuten (Ansätze 5 und 6) möglich ist. Selbst das CF₃-funktionalisierte Substrat **96** kann ohne Nebenreaktionen zum entsprechenden Diphosphan umgesetzt werden (Ansatz 4). Dabei ist die Toleranz der Carbenoid-vermittelten P–P-Bindungsbildung vermutlich auf die elektronische Stabilisierung und die daraus resultierende verminderte Reaktivität des Carbenoids **83** zurückzuführen. Im Gegensatz dazu konnte mit dem Silyl-substituierten System gezeigt werden, dass sich sterisch anspruchsvolle Substituenten am Aryl-Fragment negativ auf den Dehydrokupplungsprozess auswirken.^[87]

Tab. 3.7.5. Ergebnisse der Carbenoid-vermittelten Dehydrokupplung verschiedener Diarylphosphane.



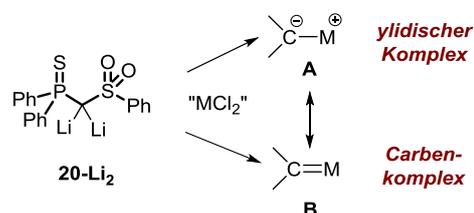
Ansatz	R_2PH	Zeit [h]	Produkt	$\delta_P(THF)$ [ppm]	Ausbeute [%] ^[a]
1	91	1	Ph_4P_2	-14.8	78
2	93	<0.5	$(p-C_6H_4NMe_2)_4P_2$	-22.5	82
3	94	<0.5	$(p-C_6H_4OMe)_4P_2$	-20.1	93
4	96	<0.5	$(3,5-C_6H_4CF_3)_4P_2$	-12.5	93
5	95	24	$(p-C_6H_5Cl)_2P_2$	-18.5	95
6	97	< 0.5	$(3,5-C_6H_4Cl_2)_4P_2$	-14.0	87

[a] Bestimmt mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie.

Genauere Studien zum Einsatz unterschiedlich stabilisierter Carbenoide in der Dehydrokupplung von Phosphanen wurden von *Sebastian Molitor* im gleichen Arbeitskreis durchgeführt. Diese Arbeiten sind publiziert^[87] und enthalten weitere Details zum Mechanismus, sowie der Isolierung und Charakterisierung der dargestellten Diphosphane. Die beobachteten Reaktivitäten von Carbenoid **83** zeigten insgesamt eindrucksvoll die Reaktionsvielfalt von Carbenoiden. Das Verhalten gegenüber S–S- und P–H-Bindungen lässt vermuten, dass hier noch weitere Anwendungen im Bereich von Bindungsaktivierungs- und -bildungsreaktionen möglich sind.

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung des Sulfonyl-stabilisierten Methandiids **20-Li₂** als Ligand in Übergangsmetallkomplexen. Dabei konnte **20-Li₂** mit verschiedenen Übergangsmetallhalogeniden in Salzmetathesereaktionen umgesetzt werden. Insgesamt wiesen die synthetisierten Methandiid-basierten Komplexe flexible Bindungsverhältnisse bezüglich der M–C-Bindung und unterschiedliche Koordinationsmodi der Sulfonyl-Gruppe auf, die die Stabilität und Reaktivität der Komplexe signifikant beeinflussten. In Abhängigkeit von der chemischen Natur des Metallfragmentes und der Co-Liganden konnten Carbenkomplexe mit einer ylidischen M–C-Wechselwirkung (**A**) und solche mit einer echten M=C-Doppelbindung (**B**) zugänglich gemacht werden (Schema 4.1.).



Schema 4.1. Grenzstrukturen **A** und **B** Methandiid-basierter Carbenkomplexe.

Dabei gelang die Etablierung einer Vielzahl an neuen Komplexen sowohl mit frühen (Zirkonium) als auch späten (Palladium, Ruthenium, Iridium) Übergangsmetallen (Schema 4.2.). Die synthetisierten Verbindungen zeigten dabei unterschiedliche strukturelle und elektronische Eigenschaften, was zu deren Unterteilung in die zwei Komplexklassen **A** und **B** führte. So konnte bei der Umsetzung von Methandiid **20-Li₂** mit Zirkonocendichlorid die selektive Bildung des Zirkonocenkomplexes **50** beobachtet werden, bei dem NMR-spektroskopische (z.B. Hochfeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals des Carben-Kohlenstoffatoms) und röntgenstrukturanalytische (z.B. Pyramidalisierung des „Carben“-Kohlenstoffatoms) Untersuchungen erste Hinweise darauf lieferten, dass sich **50** nicht als Carbenkomplex mit einer Zr=C-Doppelbindung beschreiben lässt. Dies konnte durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden, wobei die „Natural Bond Orbital“-Analyse (NBO-Analyse) eine deutliche negative Ladung am zentralen Kohlenstoffatom ($q_c = -1.42$) und somit dessen nukleophilen Charakter aufdeckte. Zusätzlich lieferten die Rechnungen eine deutlich positive Ladung am Zirkoniumatom ($q_{Zr} = 1.35$), weshalb die Zr–C-Interaktion in **50** am besten mit einer ylidischen Wechselwirkung beschrieben wird. Ähnliche Resultate konnten auch bei den aus den Umsetzungen von **20-Li₂** mit [(PPh₃)₂PdCl₂] bzw. [(PPh₃)₃RuCl₂] erhaltenen Komplexen **51a** bzw. **52-Int** beobachtet werden. Wie für Verbindung **50** ergab die NBO-Analyse von **51a** bzw. **52-Int** zwar eine

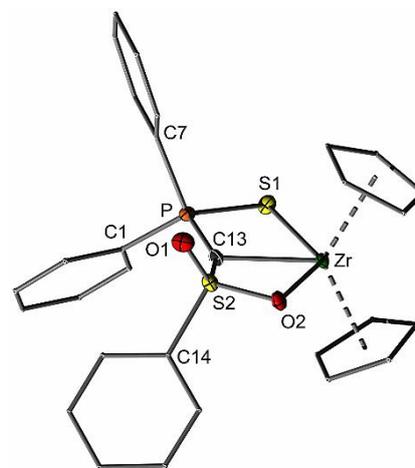
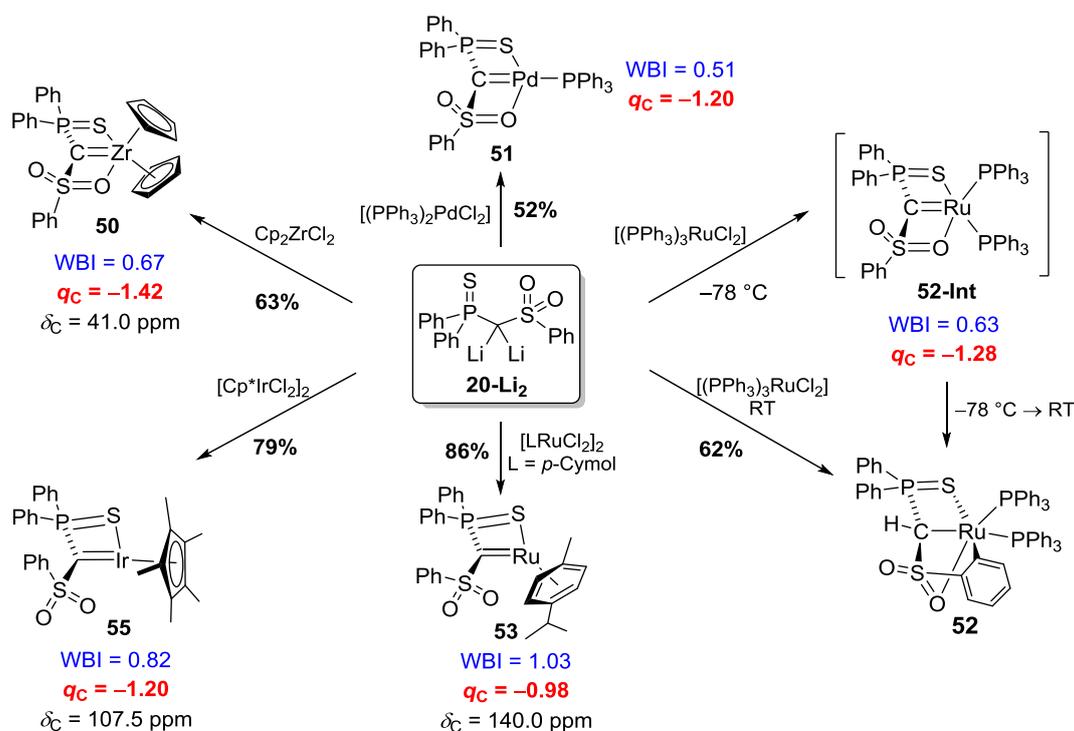


Abb. 4.1. Molekülstruktur des Zirkoniumkomplexes **50** im Festkörper.

σ -Bindung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom, interessanterweise aber keine π -Wechselwirkung. Aufbauend auf der elektronischen Struktur von **51a** bzw. **52-Int** zeichnen sich die beiden Komplexe durch eine hohe Instabilität und Reaktivität aus. Dabei bildete **51a** in Lösung diverse Zersetzungsprodukte, während der Ruthenium-Carbenkomplex **52-Int** selektiv die Phenylgruppe des Sulfonyl-Substituentens in *ortho*-Position unter Ausbildung der cyclometallierten Spezies **52** intramolekular deprotonierte (Schema 4.2.). Das Cyclometallierungsprodukt **52** konnte in einer Ausbeute von 62% isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Schema 4.2. Darstellung verschiedener Carbenkomplexe basierend auf dem Sulfonyl-stabilisierten Methandiid **20-Li₂** mit Wiberg-Bindungsindizes der M–C-Bindungen (blau), NBO-Ladungen der Carben-Kohlenstoffatome (rot) und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Verschiebungen der Signale der Carben-Kohlenstoffatome.

Die schwache π -Interaktion zwischen Metall- und Kohlenstoffatom konnte im Falle der Palladium- und Rutheniumkomplexe auf den Elektronenreichtum der späten Übergangsmetalle zurückgeführt werden, welcher durch die guten σ -Donor- und schlechten π -Akzeptoreigenschaften der Phosphan-Liganden zusätzlich verstärkt wurde. Durch Austausch der Triphenylphosphan-Liganden in der Rutheniumdichlorid-Vorstufe gegen das Aren *p*-Cymol konnte die elektronische Natur am Metallfragment derartig beeinflusst werden, dass ein selektiver Zugang zu Ruthenium-Carbenkomplex **53** gelang (Abb. 4.2., links). Verbindung **53** konnte in einer guten Ausbeute von 86% in Form eines dunkelvioletten Feststoffes isoliert und vollständig charakterisiert werden. Dass es sich bei **53** tatsächlich um einen Carbenkomplex mit einer M=C-Doppelbindung handelt, konnte mithilfe der

Molekülstruktur im Festkörper, den NMR-spektroskopischen Daten und der berechneten elektronischen Struktur bestätigt werden. So wies **53** eine kurze Ru–C-Bindung und eine planare Koordinationsumgebung des zentralen Kohlenstoffatoms [Winkelsumme: 358.9(1) Å] auf. Zusätzlich sprachen die im Vergleich zu Methandiid **20-Li₂** verlängerten P–C- und C–S-Abstände für geschwächte elektrostatische Wechselwirkungen im Ligand-Rückgrat und somit für einen effizienten Elektronentransfer vom Methandiid zum Metall. Die NBO-Analyse ergab sowohl eine σ - als auch π -Wechselwirkung der M=C-Bindung mit einer nur leichten Polarisierung zum Kohlenstoffatom. Ähnliche Beobachtungen (kurzer Ir–C-Abstand, Planarität am Kohlenstoffatom, reduzierte elektrostatische Wechselwirkungen im Ligand-Rückgrat, NBO-Analyse) wurden ebenfalls für den Iridium-Carbenkomplex **53** gemacht (Abb. 4.2., rechts). Die negativere Ladung am Carben-Kohlenstoffatom wies hierbei allerdings auf einen leicht ylidischen Charakter der M–C-Bindung als im Ruthenium-Analogon **53** hin.

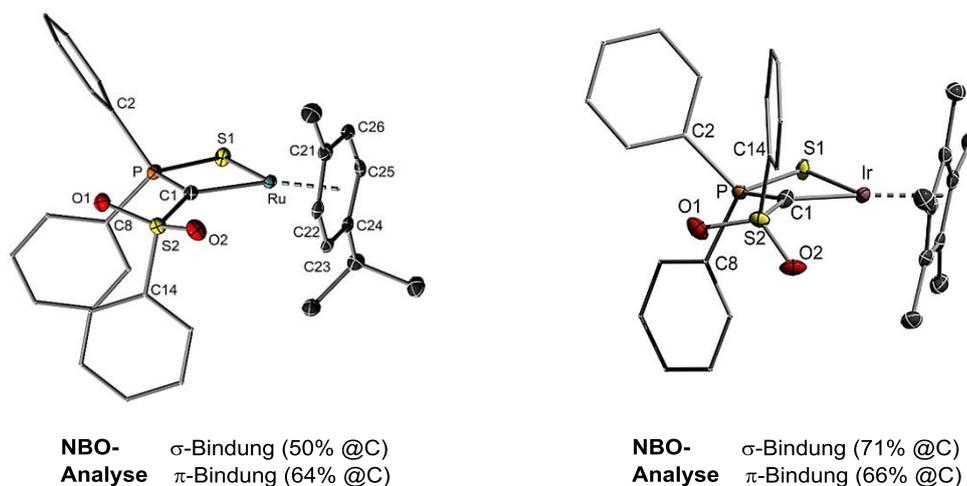
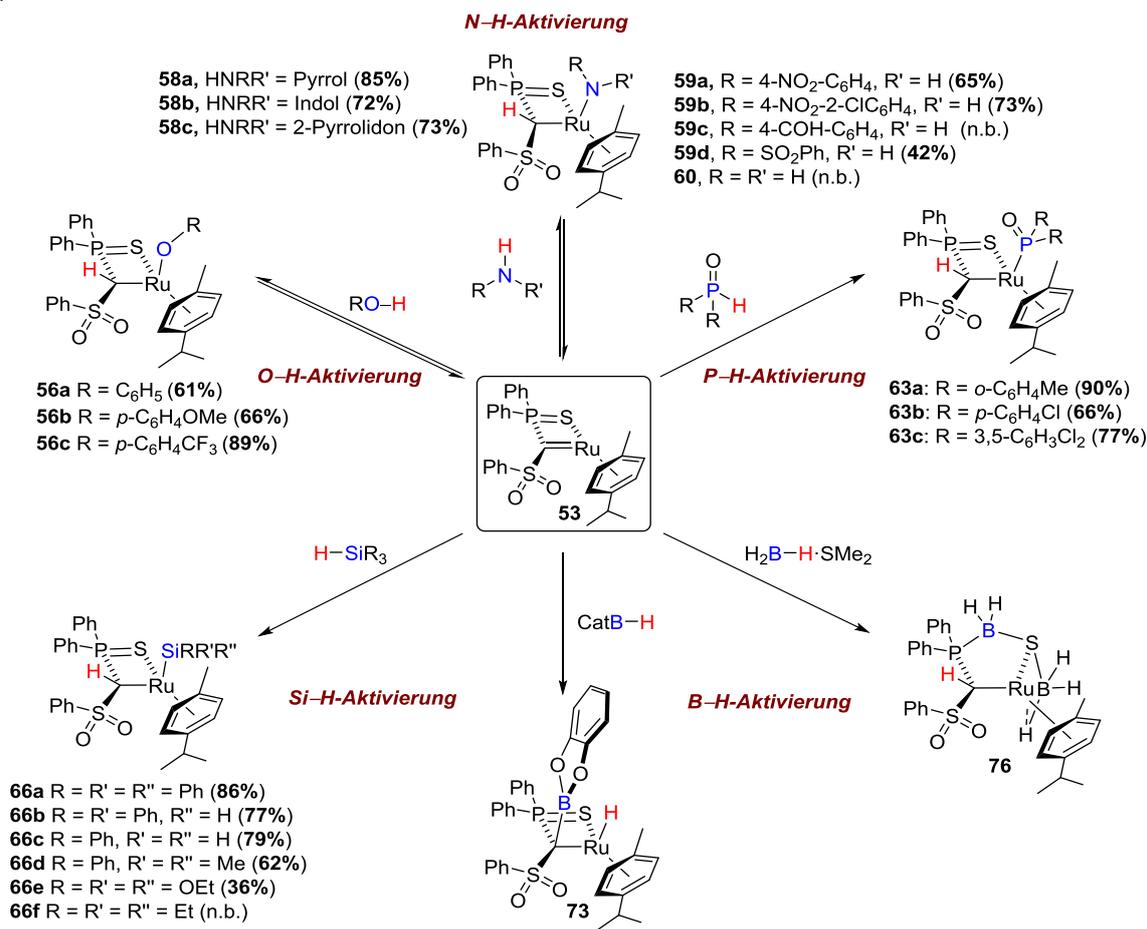


Abb. 4.2. Molekülstrukturen der Carbenkomplexe **53** und **55** im Festkörper mit den Ergebnissen der NBO-Analyse.

Aufbauend auf der elektronischen Natur der M–C-Bindung ergaben sich unterschiedliche Reaktivitäten der Carbenkomplexe. Während der Zirkonocenkomplex **50** gegenüber Aldehyden, Ketonen und Disulfiden entweder keine Reaktivität oder Zersetzung zum zweifach protonierten Liganden zeigte, erfolgte ausgehend von Ruthenium-Carbenkomplex **52-Int** die intramolekulare C–H-Aktivierung zu **52**. Im Gegensatz dazu konnte der Ruthenium-Carbenkomplex **53** in einer Vielzahl von E–H-Bindungsaktivierungen eingesetzt werden (Schema 4.3.).



Schema 4.3. E–H-Bindungsaktivierungsreaktionen mit Ruthenium-Carbenkomplex **53**.

Dabei konnten zahlreiche E–H-Bindungen bei Raumtemperatur aktiviert und das nicht-unschuldige Verhalten des Methandiid-Liganden unter Beweis gestellt werden. So konnten die O–H- und N–H-Bindungen in einer Serie von Alkoholen und Aminen (Produkte **56**, **58** und **59**), die P–H-Bindung in sekundären Phosphanoxiden und die hydridischen Si–H- und B–H-Bindungen in Silanen und Boranen durch **53** gespalten werden. Durch röntgenstrukturanalytische Aufklärung der Molekülstrukturen im Festkörper konnte gezeigt werden, dass die Bindungsaktivierung im Allgemeinen unter 1,2-Addition der Substrate auf die Ru=C-Doppelbindung unter Bildung der entsprechenden *cis*-Additionsprodukte erfolgte. Die Aufhebung der Metall-Kohlenstoffdoppel- zu

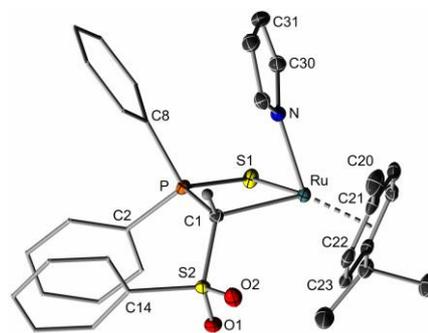


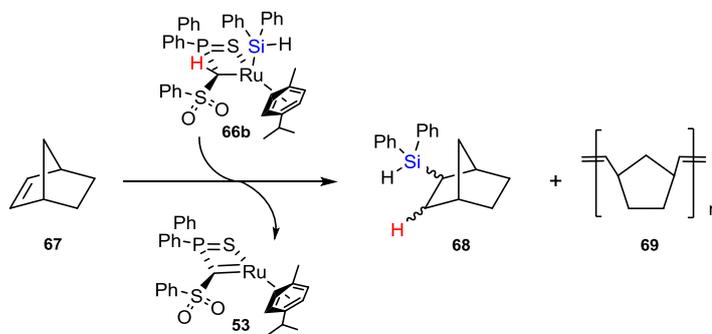
Abb. 4.3. Molekülstruktur des Pyrrol-Additionsproduktes **58a** im Festkörper.

einer -einfachbindung machte sich in einer Verlängerung der Ru–C-Bindung von 1.965(2) Å in **53** auf etwa 2.2 Å bemerkbar. Zudem konnte in allen Molekülstrukturen der Aktivierungsprodukte eine Pyramidalisierung des ehemals planaren Carben-Kohlenstoffatoms

detektiert werden. In Abbildung 4.3. ist exemplarisch die Molekülstruktur des Produktes **58a** der N–H-Aktivierung von Pyrrol im Festkörper abgebildet.

Bezüglich der Regioselektivität verliefen die Umsetzungen mit Substraten, in denen das Wasserstoffatom einen protischen (O–H, N–H-Bindungen) bzw. mäßig protischen/hydridischen (P–H-Bindungen) Charakter aufweist, erwartungsgemäß unter Protonierung des nukleophilen Carben-Kohlenstoffatoms. Interessanterweise führten die O–H- und N–H-Aktivierungsreaktionen z.T. zur Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen Carbenkomplex und Additionsprodukt. Dabei konnte ein derartiger Gleichgewichtsprozess in der Chemie Methandiid-basierter Carbenkomplexe bisher nicht beobachtet werden, was die außerordentliche Stabilität des Rutheniumkomplexes **53** unterstreicht. Diese Reversibilität wurde bspw. anhand der Umsetzung von Komplex **53** mit *p*-Methoxyphenol mittels VT-NMR-Studien untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich das Gleichgewicht beim Abkühlen auf –80 °C gemäß entropischer Effekte fast vollständig auf die Seite des Additionsproduktes verschieben lässt, während beim Erwärmen auf Raumtemperatur das Gleichgewicht auf der Seite des Carbenkomplexes liegt. Ähnliche Gleichgewichtsprozesse konnten bei der N–H-Aktivierung beobachtet werden. Bei der Aktivierung von Ammoniak konnte das Additionsprodukt **60** nicht isoliert werden, da auch hier ein stark temperaturabhängiges Gleichgewicht vorlag, wobei erst ab –90 °C das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Aktivierungskomplexes **60** lag. Daher konnte **60** nicht isoliert und eindeutig identifiziert werden. In folgenden Arbeiten sollte die Isolierung von **60** im Festkörper angestrebt und somit dessen Existenz nachgewiesen werden. Zudem könnten auch hier Übertragungsreaktionen des aktivierten Ammoniaks auf ungesättigte Substrate durchgeführt werden.

Überraschenderweise zeigte die Si–H-Bindungsaktivierung von unterschiedlich substituierten aliphatischen und aromatischen Silanen ein analoges Reaktionsmuster und führte zur selektiven Bildung der entsprechenden Silylkomplexe **66a-66f** anstelle der aufgrund der Polaritäten zu erwartenden Hydrido-Spezies. Mittels DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der Reaktionsmechanismus der Si–H-Aktivierung nicht über eine konzertierte 1,2-Addition, sondern über einen zweistufigen Prozess verläuft. Dabei ermöglichen die flexiblen Koordinationseigenschaften des Liganden in **53** eine oxidative Addition der Si–H-Bindung an



Schema 4.4. Hydrosilylierung von Norbornen mit **66b**.

über einen zweistufigen Prozess verläuft. Dabei ermöglichen die flexiblen Koordinationseigenschaften des Liganden in **53** eine oxidative Addition der Si–H-Bindung an

das Ruthenium-Zentrum, auf die ein Hydrid-Transfer zum Methandiid-Kohlenstoffatom folgt. Neben einfachen Bindungsaktivierungen wurde das Potential der synthetisierten Silylkomplexe **66a-66c** in Hydrosilylierungsreaktionen untersucht. In diesem Zusammenhang wurde die Hydrosilylierung von Norbornen angestrebt. Während bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfand, konnte nach Erhöhung der Temperatur auf 80 °C das gewünschte Hydrosilylierungsprodukt **68** zwar mittels GC-MS-Analytik nachgewiesen werden, jedoch entstand bei den gewählten Reaktionsbedingungen das ROMP-Produkt **69** als Hauptprodukt. In weiterführenden Arbeiten müssen noch Optimierungsversuche der Reaktionsbedingungen zu einem selektiveren Umsatz zum Hydrosilylierungsprodukt durchgeführt werden.

Interessante Ergebnisse lieferten zudem die Umsetzungen des Ruthenium-Carbenkomplexes **53** mit Boranen und verschiedenen Boran-Lewis-Basen-Addukten. Dabei führte die Reaktion von **53** mit Catecholboran zur Bildung des Hydridokomplexes **73**, dessen Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden konnte (Abb. 4.4., links). Jedoch konnte der Komplex aufgrund seiner Instabilität in Lösung bisher nicht vollständig NMR-spektroskopisch und mittels Elementaranalytik charakterisiert werden. Im Gegensatz zur Si-H-Aktivierung findet hier die Addition entsprechend der Polarität der B-H-Bindung statt. Erstaunlicherweise führte die B-H-Bindungsaktivierung in Pinakolboran jedoch nicht zu einer zu **73** analogen Hydrid-Spezies. Der NMR-spektroskopische Verlauf der Umsetzung deutete zunächst auf die Bildung des B-H-Additionsproduktes unter Protonierung des PCS-Rückgrats hin, welches sich in eine andere, bisher nicht identifizierbare Spezies umwandelte. Wiederum zu einem anderen Ergebnis führte die Umsetzung von **53** mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$. Durch Insertion eines Borans in die Thiophosphoryl-Einheit unter Aktivierung der B-H-Bindung wurde hierbei Komplex **76** gebildet, der als zentrales Strukturmotiv einen P-B-S-Ru-C-Fünfring aufwies (Abb. 4.4., rechts). Mechanistische Studien zur Bildung von **73** und **76** stehen hierbei noch aus.

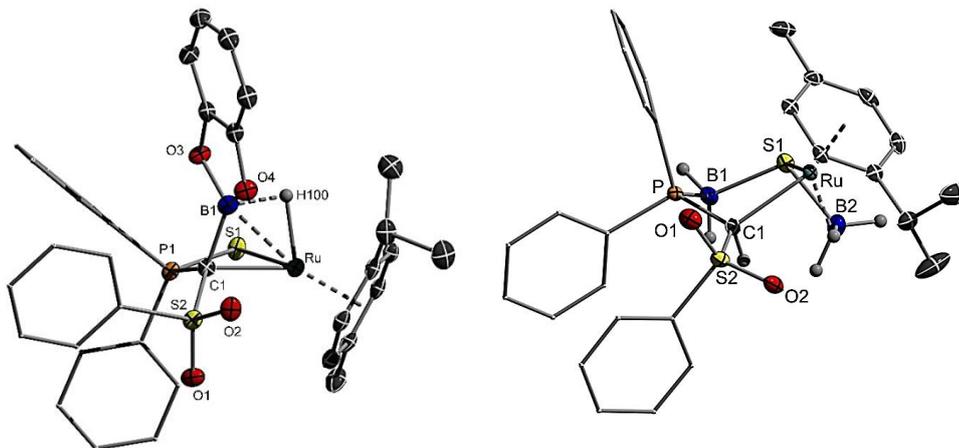
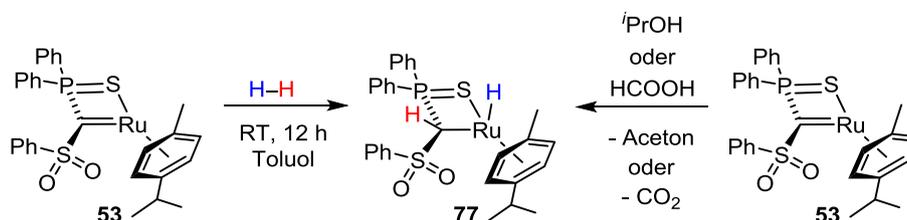


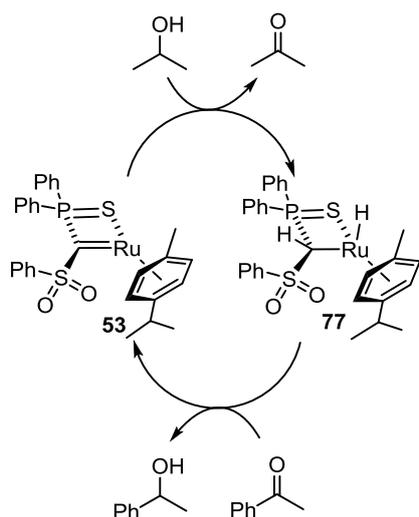
Abb. 4.4. Molekülstrukturen der Komplexe **73** und **76** im Festkörper.

Neben der Spaltung polarer E–H-Bindungen gelang außerdem die Aktivierung der unpolaren Bindung in Diwasserstoff unter Bildung des Hydridokomplexes **77** (Schema 4.4., links). Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte auch hier eine *cis*-Addition von H₂ auf die Ru=C-Doppelbindung bestätigt und das Signal des hydridischen Wasserstoffatom eindeutig im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung bei δ_H = –6.62 ppm detektiert werden. Interessanterweise konnte Verbindung **77** ebenfalls durch Dehydrierung von *iso*-Propanol bzw. Ameisensäure (HCOOH) unter Abspaltung von Aceton bzw. CO₂ synthetisiert werden (Schema 4.4., rechts).



Schema 4.4. Aktivierung von H₂ (links) und Dehydrierung von *i*PrOH bzw. HCOOH (rechts) zu Hydridokomplex **77**.

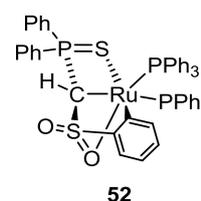
Aufbauend auf der beobachteten Dehydrierung von *i*PrOH unter Bildung des Hydridokomplexes **77** wurde der Frage nach einer möglichen Anwendung des Carbenkomplexes **53** in der katalytischen Transferhydrierung von Ketonen zu Alkoholen nachgegangen. Obgleich die Aktivierung von H₂ bzw. die Dehydrierung von *i*PrOH keine Reversibilität aufwies, sollte ein Katalysezyklus basierend auf einem Wechselspiel zwischen Carben- **53** und Hydridokomplex **77** mit *i*PrOH als Wasserstoffquelle realisierbar sein (Abb. 4.5., links). Diesbezüglich lieferten erste Reduktionsversuche von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit **53** und KO^tBu als Hilfsbase allerdings schlechte Alkohol-Ausbeuten im Vergleich zu literaturbekannten, übergangsmetallkatalysierten Transferhydrierungen. Ein Katalyseansatz mit 0.50 mol-% **53** und 19 mol-% KO^tBu ergab nach 24 h bei 75 °C eine Alkohol-Ausbeute von gerade einmal 55%. Zudem konnte eine starke Abhängigkeit der Umsätze von der eingesetzten Basenmenge beobachtet werden, was auf eine konkurrierende, Basen-induzierte Reduktion hindeutete. Eine Optimierung der Katalysebedingungen gelang durch Zugabe von Triphenylphosphan. Mithilfe des Additivs konnte innerhalb von 12 h bei 75 °C mit 0.50 mol-% **53**, 6.20 mol-% KO^tBu und 6.20 mol-% PPh₃ ein nahezu quantitativer Umsatz (94%) von Acetophenon zu 1-Phenylethanol beobachtet werden. Sogar eine Verringerung der Basen- und Phosphanmenge auf 1.60 und 1.10 mol-% reichte aus, um Ausbeuten von 90% zu erreichen (Abb. 4.5., rechts). Dabei konnte Rutheniumkomplex **53** als erster Methandiid-basierter Carbenkomplex mit katalytischem Potential in Transferhydrierungen etabliert werden. Außerdem beschränkte sich die katalytische Aktivität von **53**/PPh₃ nicht nur auf die Reduktion von Acetophenon, sondern konnte auch erfolgreich auf weitere aromatische und aliphatische Ketone übertragen werden.



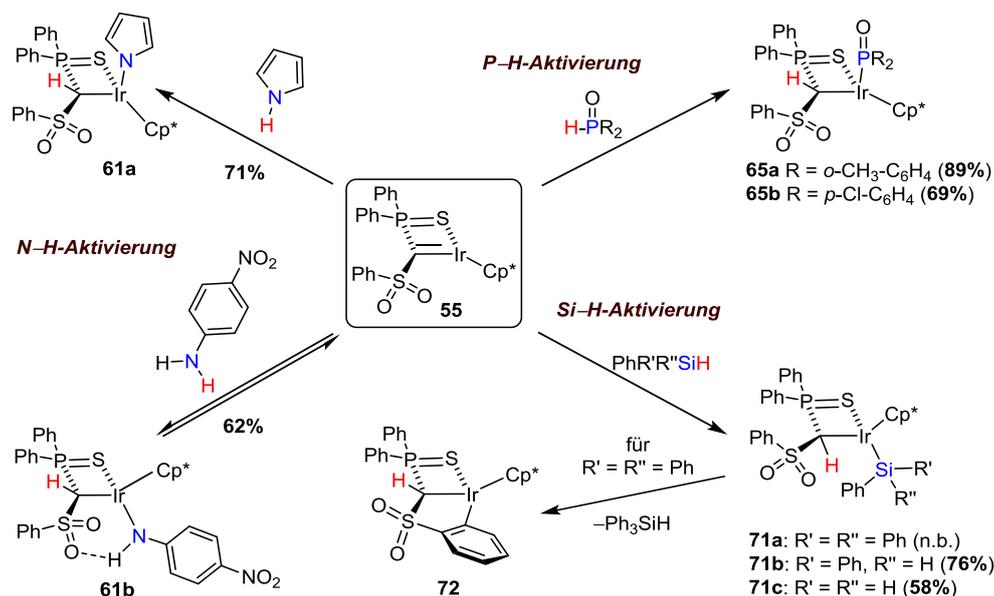
Eintrag	53 [mol-%]	KOtBu [mol-%]	PPh ₃ [mol-%]	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1	0.50	-	6.20	24	39
2	0.50	6.20	6.20	2	46
3	0.50	6.20	6.20	3	64
4	0.50	6.20	6.20	4	81
5	0.50	6.20	6.20	6	85
6	0.50	6.20	6.20	12	94
7	0.50	6.20	6.20	24	96
8	0.50	3.10	1.10	12	90
9	0.50	1.60	1.10	2	30
10	0.50	1.60	1.10	3	51
11	0.50	1.60	1.10	4	72
12	0.50	1.60	1.10	6	79
13	0.50	1.60	1.10	12	90
14	0.50	1.60	0.55	12	90
15	0.50	0.80	0.55	12	77

Abb. 4.5. (links) Transferhydrierung von Acetophenon mit Carbenkomplex **53** als Katalysator; (rechts) Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit **53** als Katalysator und *i*PrOH als Lösemittel/Wasserstoffquelle bei 75 °C.

Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen des Katalyseverlaufs gelang ein Nachweis der katalytisch aktiven Spezies im Katalysezyklus. So konnte bei 75 °C zunächst die erwartungsgemäße Entstehung des Hydridokomplexes **77** beobachtet werden. Dieser setzte sich anschließend mit PPh₃ zum cyclometallierten Phosphankomplex **52** um. Aufbauend auf diesen Beobachtungen wurde ebenfalls Komplex **52** hinsichtlich seines katalytischen Potentials in der Reduktion von Acetophenon untersucht, wobei noch bessere Umsätze als mit dem Katalysator **53**/PPh₃ beobachtet wurden. Hierbei konnte bereits nach 3 h mit 0.50 mol-% **52** und 1.60 mol-% KOtBu eine Ausbeute von 95% erzielt werden. Zudem führten Ansätze mit **52** auch ohne Zugabe einer Base zu Umsätzen von ca. 40%. Eine Übertragung der Katalysebedingungen auf die Reduktion weiterer Keton-Derivate lieferte ebenfalls gute Ergebnisse und ergab Alkohol-Ausbeuten zwischen 72% und 96%.



Die für Ruthenium-Carbenkomplex **53** gefundene Reaktivität und das nicht-unschuldige Verhalten des Methandiid-Liganden konnten außerdem auch für Iridium-Carbenkomplex **55** beobachtet werden. So konnten analoge N–H, P–H- und Si–H-Additionsprodukte selektiv synthetisiert und in guten Ausbeuten (etwa 60-90%) analysenrein erhalten werden (Schema 4.5.).



Schema 4.5. E–H-Bindungsaktivierungsreaktionen mit Iridium-Carbenkomplex **55**.

In Analogie zu Rutheniumkomplex **53** führte die Aktivierung von Substraten mit unterschiedlichen E–H-Bindungen entsprechend der Ladungsverteilung im Ir^{δ+}–C^{δ-}-Fragment zur Protonierung der PCS-Brücke in **55**. Dabei wiesen auch hier die Additionsprodukte im Allgemeinen eine *cis*-Anordnung der vorherigen E–H-Einheit auf. Einzige Ausnahme stellte das mit *p*-Nitroanilin gebildete N–H-Aktivierungsprodukt **61b** dar. Hierbei konnte mittels Röntgenstrukturanalyse eine *trans*-Anordnung der Amido-Einheit und des PCHS-Brückenprotons detektiert werden, die durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amido-NH-Einheit und dem Sauerstoffatom des Sulfonyl-Substituentens begünstigt wird (Abb. 4.6.). Zudem konnte für die Bildung von **61b** ein bei Raumtemperatur reversibler Reaktionsprozess unter Rückbildung des Carbenkomplexes **55** und Abspaltung von *p*-Nitroanilin beobachtet werden. In künftigen Experimenten sollte untersucht werden, ob aufgrund der Reversibilität katalytische Hydroaminierungen mit **61b** realisierbar sind.

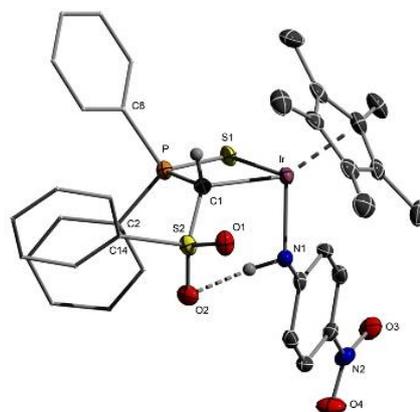
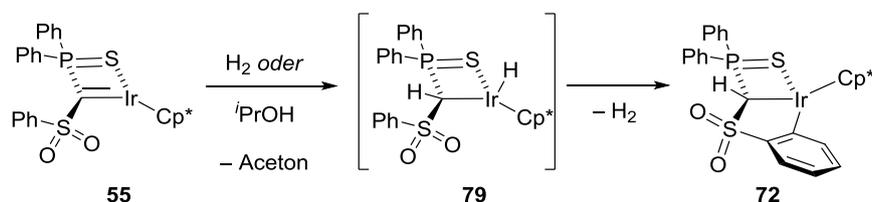


Abb. 4.6. Molekülstruktur des Additionsproduktes **61b** im Festkörper.

Trotz des hydridischen Charakters des Si–H-Wasserstoffatoms in Silanen wurden auch mit Carbenkomplex **55** ausschließlich die Si–H-Bindungsaktivierungskomplexe **71a–71c** gebildet. Zudem konnte bei der Aktivierung von Triphenylsilan zwar das Additionsprodukt **71a** mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen in der Reaktionslösung nachgewiesen werden, jedoch setzte sich dieses bereits bei Raumtemperatur zum cyclometallierten Komplex **72** um.

Interessanterweise resultierten die Aktivierung von H₂ und die Dehydrierung von ⁱPrOH ebenfalls in **72** (Schema 4.6.). Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen des Reaktionsverlaufes konnte hierbei gezeigt werden, dass die Cyclometallierung ausgehend von dem *in situ* gebildeten Iridium-Hydridokomplex **79** stattfindet. Deuterierungsexperimente mit ⁱPrOH-*d*⁶ belegten außerdem, dass die Protonierung der PCS-Brücke durch ⁱPrOH und nicht durch direkte *ortho*-C–H-Aktivierung der Sulfonyl-Phenyl-Gruppe erfolgt. Die Isolierung des Iridium-Hydridokomplexes **79** war aufgrund seiner schnellen Umsetzung zu **72** daher nicht möglich.

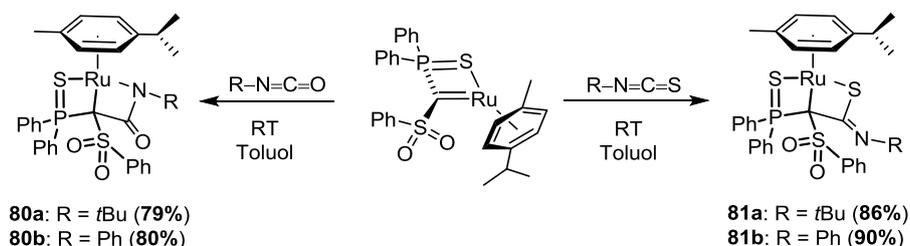


Schema 4.6. Bildung des cyclometallierten Iridiumkomplexes **72** ausgehend von Hydridokomplex **79**.

Die Nukleophilie des Carben-Kohlenstoffatoms und die ausgezeichnete M–C-Wechselwirkung in Ruthenium-Carbenkomplex **53** ermöglichten neben E–H-Bindungsaktivierungen außerdem [2+2]-Cycloadditionsreaktionen mit Iso- und Thioisocyanaten (Schema 4.7.). In diesem Zusammenhang konnten mit *tert*-Butyl- und Phenylisocyanat die Cycloadditionsprodukte **80a** und **80b** synthetisiert, in guten Ausbeuten isoliert (79% bzw. 80%) und vollständig charakterisiert werden. Die mittels Röntgenstrukturanalyse durchgeführte Aufklärung der Molekülstruktur von **80a** im Festkörper bestätigte die Ausbildung eines C–Ru–N–C-Vierringes als zentrales Strukturmotiv, was mit literaturbekannten Umsetzungen dieser Art übereinstimmt. Mit *tert*-Butyl- und Phenylthioisocyanat hingegen wurden die Iminokomplexe **81a/b** unter Addition der Ruthenium-Kohlenstoff-Doppelbindung an das C=S-Fragment im Thioisocyanat erhalten. Dabei konnte die Ausbildung eines C–Ru–S–C-Vierringes als zentrales Strukturmotiv beobachtet werden.

Insgesamt folgte die Selektivität der gebildeten [2+2]-Cycloadditionsprodukte **80a/b** und **81a/b** den Prinzipien des HSAB-Konzeptes, wonach jeweils das weichere Atom des Heteroallens an das Ruthenium-Zentrum bindet. Obgleich die Reaktivität Methandiid-basierter Carbenkomplexe mit verschiedenen Heteroallen bereits in der Literatur beschrieben wurde, stellte die Umsetzung mit Thioisocyanaten zu **81a/b** ein bisher unbekanntes Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse dar.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK



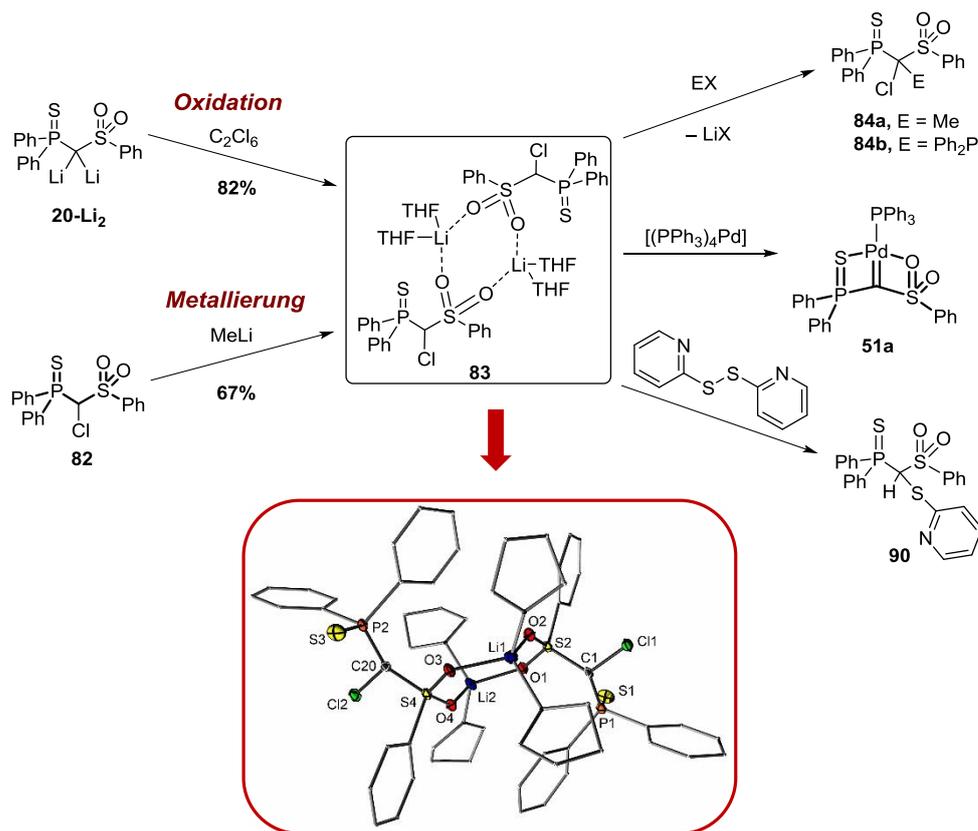
Schema 4.7. Synthese der Cyclisierungsprodukte **80a/b** und **81a/b**.

Neben der Anwendung des Methandiids **20-Li₂** als Ligand für die Synthese neuer Übergangsmetallkomplexe erwies sich das Dianion außerdem als geeignet für die Darstellung des Li/Cl-Carbenoids **83**. Dabei konnte **83** zum einen durch Oxidation von **20-Li₂** mit Hexachlorethan (C₂Cl₆) und zum anderen durch Metallierung des chlorierten Liganden **82** synthetisiert und in guten Ausbeuten (67-82%) als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden (Schema 4.8.). Verbindung **83** erwies sich dabei als ein seltenes, bei Raumtemperatur stabiles Li/Cl-Carbenoid. Aufgrund der Stabilität im Festkörper als auch in Lösung bei Raumtemperatur konnte **83** zudem NMR-spektroskopisch und mittels Elementaranalytik vollständig charakterisiert werden. Ebenfalls gelang die Aufklärung der Molekülstruktur von **83** im Festkörper. Diese zeigte keinen direkten Kontakt zwischen dem Carbenoid-Kohlenstoff- und Lithiumatom und lieferte damit neben der elektronischen Stabilisierung eine Erklärung für die beobachtete Stabilität von **83**. Dabei beteiligt sich das Ligandensystem durch Koordination der Sulfonyl-Gruppen an das Lithiumatom erheblich an der Stabilisierung, sodass eine Lithiumchlorid-Eliminierung erschwert wird. Außerdem zeigte die Molekülstruktur keine Verlängerung der C–Cl-Bindung, wie es für ungestabilisierte Carbenoide in der Literatur beschrieben wird. Diese Tatsache und die im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtete Abschirmung des Carbenoid-Kohlenstoffatoms im Vergleich zur chlorierten Vorstufe **82** lieferten erste Anzeichen für einen geringen carbenoiden Charakter von **83**. Außerdem bestätigten quantenchemische Rechnungen keine signifikante Polarisierung der C–Cl-Bindung.

Die durch die Stabilisierung resultierende Verringerung des carbenoiden Charakters und somit der Ambiphilie spiegelte sich auch in der Reaktivität von **83** wider. So konnte Verbindung **83** nicht als Cyclopropanierungsreagenz verwendet werden, wie es zumeist für klassische Carbenoide der Fall ist. Gegenüber Elektrophilen wie Methyljodid oder Chlordiphenylphosphan reagierte **83** in Analogie zu Organolithiumbasen zu den Verbindungen **84a** und **84b**.

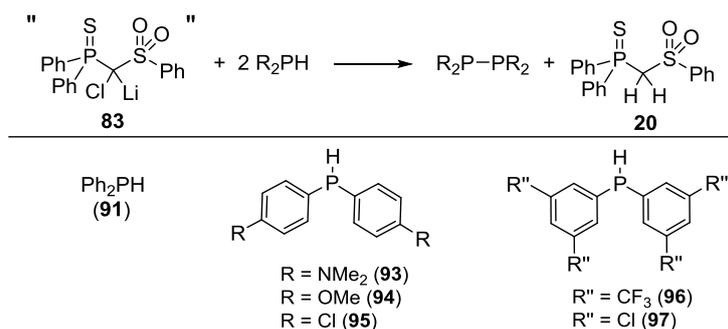
Jedoch konnte **83** als Carbenvorstufe zur Synthese des Palladium-Carbenkomplexes **51a** unter LiCl-Eliminierung eingesetzt werden, was den leicht vorhandenen carbenoiden Charakter von **83** wiedergibt. Zudem wurde **83** hinsichtlich seines Aktivierungspotentials von E–E-Bindungen untersucht. Während die Aktivierung der B–H-Bindung in Boranen und die B–B-Bindung in Diboranen nicht gelang, konnte die S–S-Bindung in 2,2'-Dipyridyl- und 4,4'-

Dipyridyldisulfid gespalten und Verbindung **90** analysenrein erhalten werden (Schema 4.8.). Studien zur Aufklärung dieses Reaktionsverhaltens stehen jedoch noch aus.



Schema 4.8. Synthese und Reaktivität des bei Raumtemperatur-stabilen Li/Cl-Carbenoids **83** mit Molekülstruktur von **83** im Festkörper.

Bezüglich der Aktivierung von P–H-Bindungen in unterschiedlich substituierten aromatischen Phosphanen konnte für **83** eine zu einem Silyl-stabilisierten Carbenoid analoge Reaktivität gefunden werden. Hierbei erfolgte keine Addition der P–H-Bindung an das carbenoide Kohlenstoffatom, sondern die selektive Dehydrokupplung der Phospane zu Diphosphanen unter LiCl-Eliminierung. Diese überraschende und bis dato für Carbenoide unbekannt Reaktivität erfolgte unter milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) und ohne Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren (Schema 4.9.).



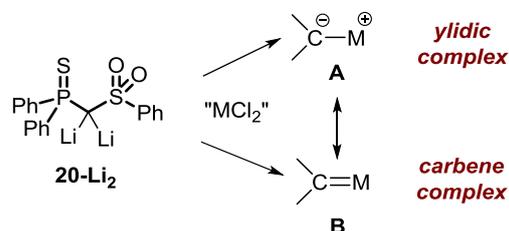
Schema 4.9. Carbenoid-vermittelte Dehydrokupplung von Phosphanen zu Diphosphanen.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Insgesamt konnte für Verbindung **83** ein vielfältiges Reaktionsverhalten gefunden werden. Neben dessen Eignung als Carbenvorstufe bei der Synthese von Übergangsmetall-Carbenkomplexen, konnte die Spezies in der Aktivierung von S–S- und P–H-Bindungen eingesetzt werden. In zukünftigen Reaktivitätsstudien sollte das beobachtete Potential auf weitere Substrate übertragen werden.

4 SUMMARY

This thesis deals with the application of the sulfonyl stabilized methandiide **20-Li₂** as a ligand in transition metal complexes. In this context, **20-Li₂** reacted with several transition metal halides to the corresponding carbene complexes *via* salt metathesis reaction. The obtained systems exhibited flexible bonding situations concerning the nature of the M–C bond and revealed different coordination modes of the sulfonyl moiety. This flexibility significantly influenced the stability and the reactivity of these complexes. Depending on the nature of the metals and co-ligands, carbene complexes with a more ylidic interaction (**A**) and such with a real M=C double bond (**B**) could be obtained (Scheme 4.1.).



Scheme 4.1. Bonding situations in methandiide based carbene complexes.

In this context, a variety of novel complexes with both early (zirconium) and late (palladium, ruthenium, iridium) transition metals were established (Scheme 4.2.). The synthesized compounds revealed different structural and electronic properties, enabling their classification into the categories **A** and **B**. For example, the reaction of methandiide **20-Li₂** with zirconocene dichloride led to the selective formation of zirconocene complex **50**. NMR spectroscopy (e.g. high-field shift of the ¹³C NMR signal of the carbene carbon atom) and the molecular structure (e.g. pyramidalisation of the “carbene” carbon atom) led to the conclusion, that **50** could not be described as a carbene complex with a Zr=C double bond. This could also be confirmed by theoretical studies. Thus, the “Natural Bond Orbital” analysis (NBO analysis) showed a significant negatively charged carbon atom ($q_c = -1.42$), in line with the nucleophilicity of **50** and a positive charge at the zirconium atom ($q_{Zr} = 1.35$). Hence, the nature of the Zr–C bond in **50** is best described by an ylidic interaction. Similar results were obtained when methandiide **20-Li₂** was treated with [(PPh₃)₂PdCl₂] or [(PPh₃)₃RuCl₂] to form the complexes **51a** and **52-Int**. Comparable to **50**, NBO analysis of **51a** and **52-Int** revealed only a σ bond between

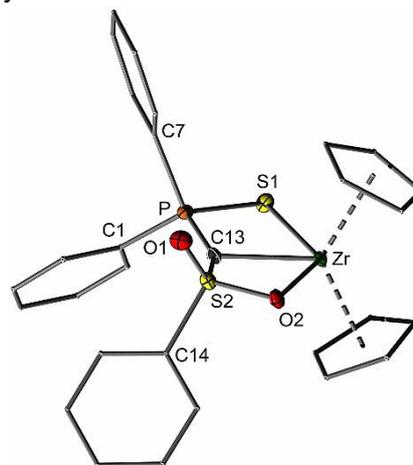
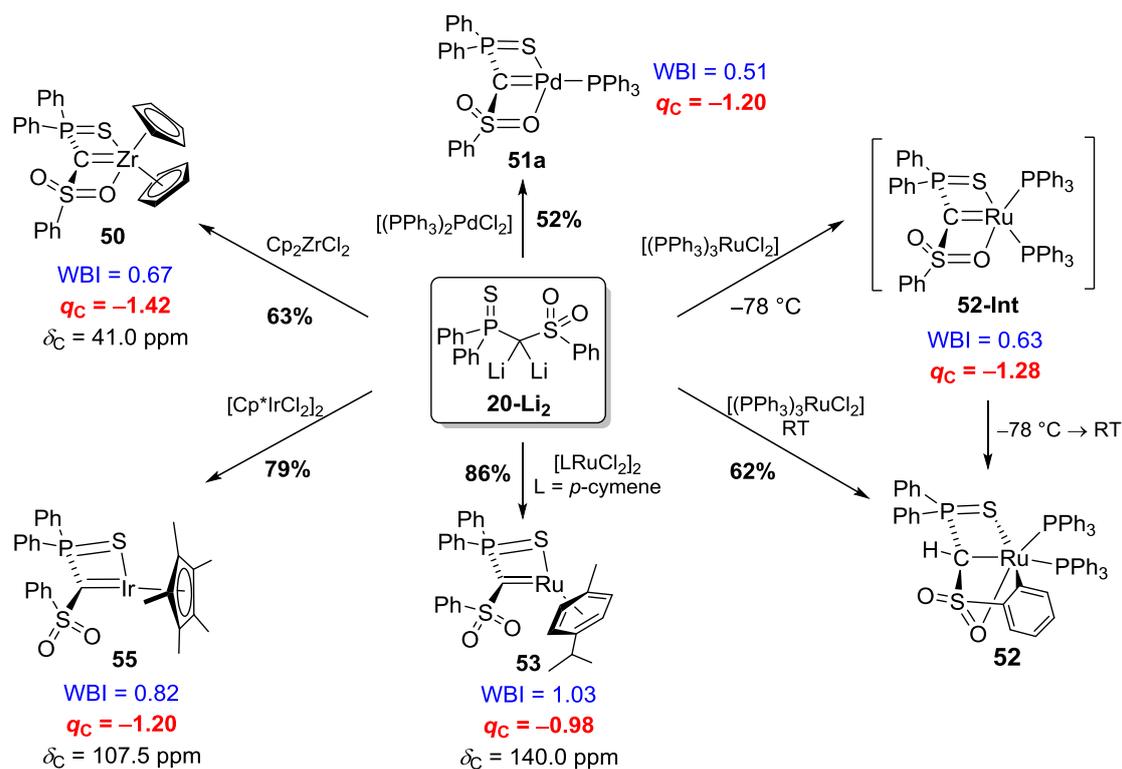


Fig. 4.1. Molecular structure of zirconocene complex **50** in the solid state.

the metal and the carbon atom, but no π interaction. According to the electronic structure of **51a** and **52-Int**, both complexes turned out to be instable and highly reactive while compound **51a** decomposed in solution under the formation of several decomposition products and the ruthenium carbene intermediate **52-Int** underwent an intramolecular CH-activation of the

SUMMARY

phenyl group of the sulfonyl moiety to the cyclometalated complex **52** (Scheme 4.2.). Product **52** could be isolated in a yield of 62% and fully characterized.



Scheme 4.2. Synthesis of different carbene complexes based on the sulfonyl substituted methandiide **20-Li₂** including Wiberg bond indices of the M–C bonds (blue), NBO charges of the carbene carbon atoms (red) and ¹³C{¹H} NMR shifts of the signals of the carbene carbon atoms.

In the case of the palladium and ruthenium complexes, the observed weak π interaction between metal and carbon atom can be referred to the electron rich metal centers. Here, the electron density of the late transition metals was additionally increased by strong σ donor and poor π acceptor abilities of the phosphine ligands. Hence, substitution of the phosphines in the ruthenium dichloride precursor by an arene ligand (*p*-cymene) resulted in a change of the electronics of the metal fragment, allowing the selective access to ruthenium carbene complex **53** (Fig. 4.2., left). Compound **53** could be isolated in 86% yield as a purple solid and fully characterized. X-ray diffraction analysis, NMR spectroscopy and theoretical studies confirmed the double bond character of the M–C interaction in **53**. The molecular structure of **53** revealed a short Ru–C bond and a planar coordination environment of the central carbon atom [sum of angles: 358.9(1) Å]. In comparison with the bond lengths of the PCS backbone in methandiide **20-Li₂**, elongated P–C and C–S bonds were found in **53**, indicating weaker electrostatic interactions within the ligand framework and thus an efficient electron transfer from the methandiide to the metal fragment. Additionally, the NBO analysis revealed both σ and π contribution of the M=C bond with only a slight polarization to the carbon atom. Similar

SUMMARY

observations (short Ir–C distance, planar coordination environment of the carbon atom, reduced electrostatic interactions within the ligand framework, NBO analysis) were made for iridium carbene complex **55** (Fig. 4.2., right). Nevertheless, the carbene carbon atom in **55** was found to exhibit a higher negative charge, indicating a more pronounced ylidic character of the M–C bond compared to ruthenium complex **53**.

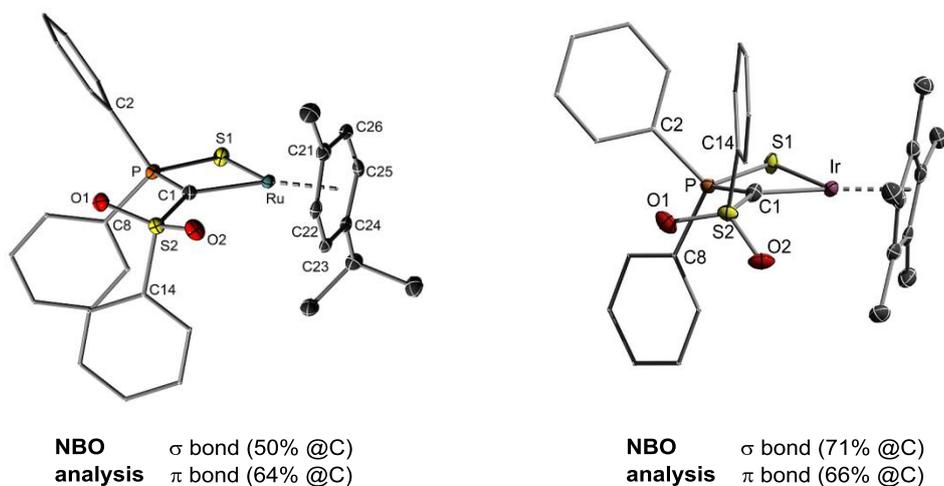


Fig. 4.2. Molecular structures of carbene complex **53** and **55** in the solid state and results of the NBO analysis.

According to the electronic nature of the M–C bond, different reactivity patterns could be observed for the carbene complexes. Whereas the reaction of zirconocene complex **50** with aldehydes, ketones or disulfides was either unsuccessful or led to decomposition under formation of the protonated ligand **20**, an intramolecular C–H activation to **52** could be observed in the case of ruthenium carbene complex **52-Int**. On the contrary, ruthenium carbene complex **53** could be applied in a variety of E–H bond activation reactions at room temperature (Scheme 4.3.).

The reactions proved the non-innocent behaviour of the methandiide ligand which serves as nucleophilic center. Hence, the O–H and N–H bonds in a series of alcohols and amines (products **56**, **58** and **59**), the P–H bond in secondary phosphine oxides and the hydridic Si–H and B–H bonds in silanes and boranes could be splitted using complex **53**. X-ray diffraction analyses of the activation products revealed a 1,2-addition of the substrates across the Ru=C double bond to the corresponding *cis*-addition products. Thereby, the change from a metal carbon double to a metal carbon single bond was accompanied by an elongation of the Ru–C bond from 1.965(2) Å in **53** to

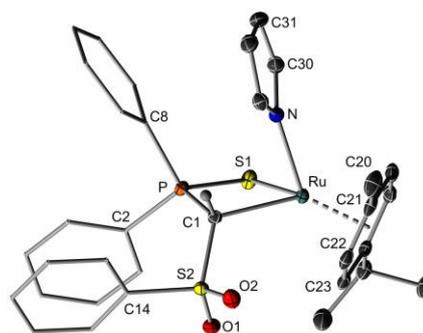
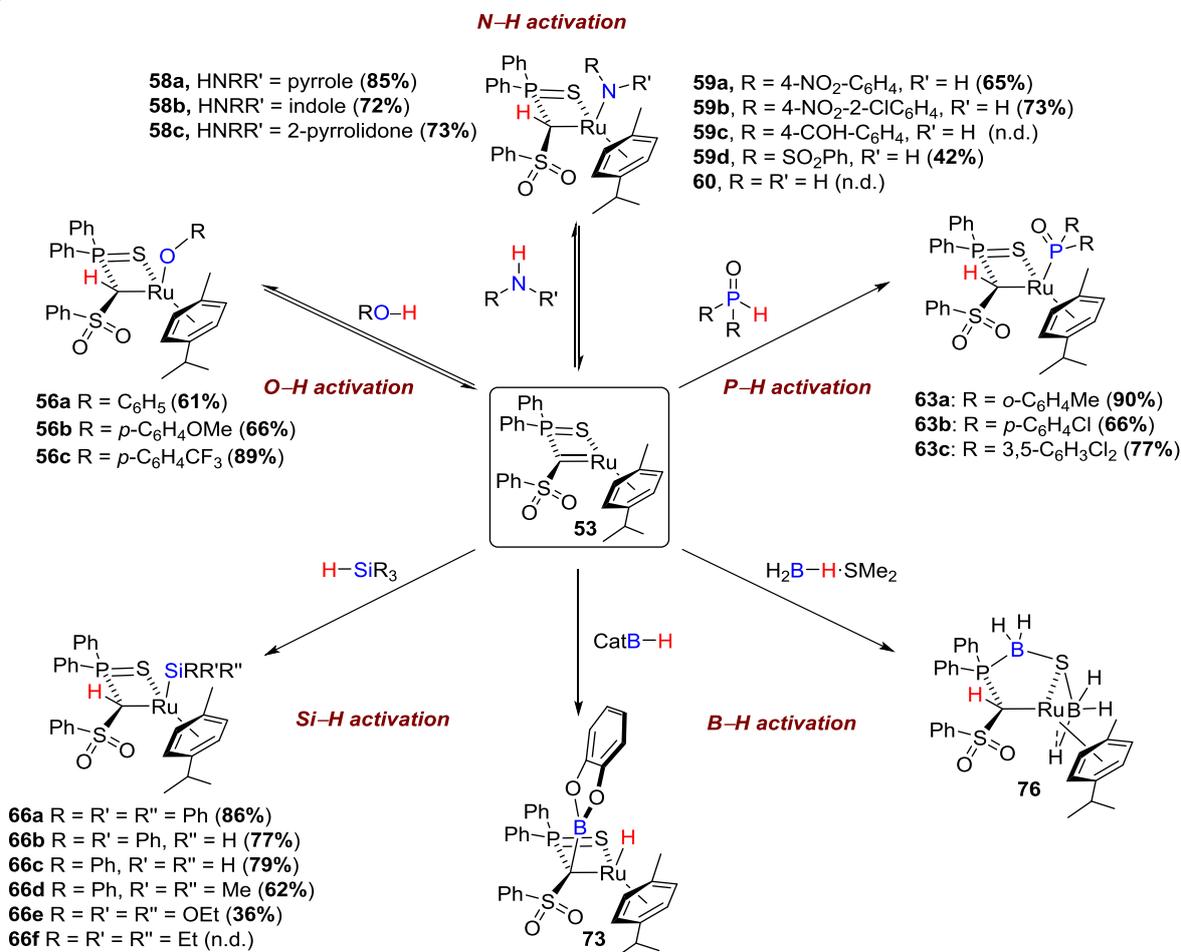


Fig. 4.3. Molecular structure of the pyrrole addition product **58a** in the solid state.

SUMMARY

about 2.2 Å. Additionally, a pyramidalization of the carbon atom could be detected, instead of a planar coordination environment as in carbene complex **53**. Figure 4.3. exemplarily depicts the molecular structure of product **58a** formed by N–H activation in pyrrole.



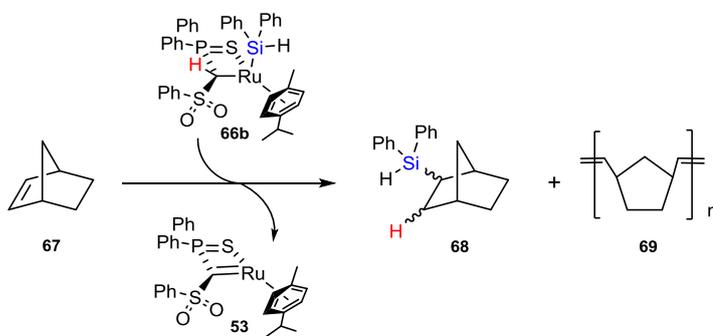
Scheme 4.3. E–H bond activation reactions with ruthenium carbene complex **53**.

All activation reactions performed with substrates containing a protic (O–H, N–H bonds) or a slightly protic/hydridic (P–H bonds) hydrogen occurred *via* protonation of the nucleophilic carbene carbon atom. Interestingly, some O–H and N–H activation reactions resulted in an equilibrium between the carbene and the activation complex. It is important to note, that such an equilibrium has so far not been observed for methandiide based carbene complexes and thus underlines the extraordinary stability of ruthenium complex **53**. The reversibility could be confirmed by VT NMR experiments, such as of the reaction of **53** with *p*-methoxyphenol. These studies showed that the equilibrium can almost completely be shifted towards the addition product at –80 °C due to entropical reasons. On the contrary, warming the sample to room temperature led to the re-formation of carbene complex **53**. A reversible reaction process could also be observed for the activation of N–H bonds. For example, in the case of the activation of ammonia the amido complex **60** could not be isolated due to a strong temperature dependency

SUMMARY

of the equilibrium. Temperatures as low as $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ were necessary to move the equilibrium to the side of the activation product. Future studies will focus on the isolation of **60** in solid state in order to confirm the existence of **60**. Furthermore, a transfer of the activated ammonia to unsaturated substrates will be tested.

Surprisingly, reactions of a series of aliphatic and aromatic silanes with **53** led to an analogous bond activation and to the selective formation of the silyl complexes **66a-66f**. According to the polarity of the Si-H bond in silanes, a reverse reactivity with formation of the corresponding hydrido complexes was expected, but could not be observed at all. The reaction mechanism could be elucidated by DFT studies and was found to proceed *via* a stepwise process.



Scheme 4.4. Hydrosilylation of norbornene using **66b** as catalyst.

Thereby, the flexible M-C bond in

53 enabled an oxidative addition of the Si-H bond to the ruthenium center, followed by a hydride transfer to the methanide carbon atom. Besides the isolation and characterization of the silyl complexes **66a-66f**, those complexes were also tested in the catalytic hydrosilylation of norbornene. Whereas no reaction was observed at room temperature, hydrosilylation product **68** was formed at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nevertheless, the formation of **68** was only accomplished in small amounts as confirmed by GC-MS analysis. Instead, the ROMP product turned out to be the main product under the reaction conditions. Future studies should concentrate on the optimisation of the reaction conditions in order to improve the selectivity of the hydrosilylation reaction.

In contrast to the so far discussed E-H bond activation reactions, carbene complex **53** showed diverse reactivities towards boranes and different borane Lewis base adducts. The reaction of **53** with catechol borane gave hydrido complex **73**, which could be characterized by X-ray diffraction analysis (Fig. 4.4., left). In contrast to the activation of the Si-H bond, the B-H bond activation complex **73** reflects the expected reactivity due to the polarity of the B-H and the M=C bond. Surprisingly, the activation of the B-H bond in pinacol borane did not lead to a hydrido complex similar to **73**. In this case, NMR studies of the reaction process confirmed the formation of the B-H addition product under protonation of the *PCS* backbone, followed by a rapid conversion to a novel, so far unidentified complex. The formation of a completely different product was again observed within the reaction of **53** with $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$. Here, complex **76** could be isolated, which is formed by activation of the B-H bond, accompanied by an insertion of

SUMMARY

one borane into the thiophosphoryl moiety. The molecular structure of **76** revealed a five-membered P–B–S–Ru–C ring as the central structural motif (Fig. 4.4., right).

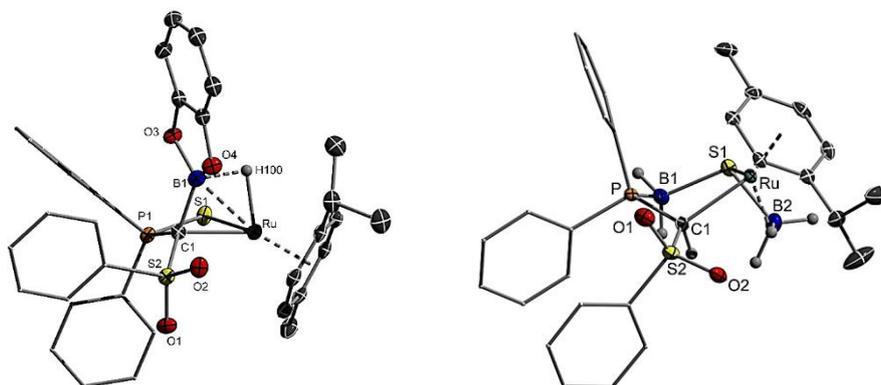
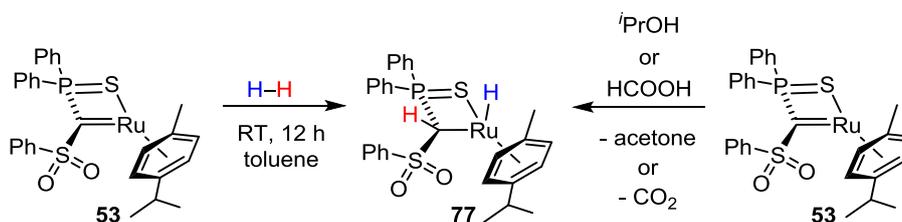


Fig. 4.4. Molecular structures of complexes **73** and **76** in the solid state.

Besides its activation potential concerning polar E–H bonds, carbene complex **53** was also applied in the activation of non polar bonds like the one in dihydrogen giving way to hydrido complex **77** (Scheme 4.4., left). The molecular structure of **77** could be confirmed by X-ray diffraction analysis and revealed a *cis*-addition of H₂ across the Ru=C double bond. Additionally, the signal for the hydridic hydrogen atom could be detected in the ¹H NMR spectrum at $\delta_{\text{H}} = -6.62$ ppm. Interestingly, compound **77** could also be obtained by dehydrogenation of *iso*-propanol or formic acid (HCOOH) *via* formation of acetone or CO₂ (Scheme 4.4., right).



Scheme 4.4. Activation of H₂ (left) and dehydrogenation of *i*PrOH or HCOOH (right) to hydrido complex **77**.

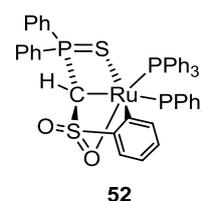
Based on the observed dehydrogenation of *i*PrOH, an application of carbene complex **53** as catalyst in catalytic transfer hydrogenations of ketones to alcohols was assumed. Despite the fact that the activation of H₂ and the dehydrogenation of *i*PrOH did not show any reversibility, a catalytic cycle including both carbene complex **53** and hydrido complex **77** with *i*PrOH as hydrogen source should be realizable (Fig. 4.5., left). First attempts aiming at the catalytic reduction of acetophenone to 1-phenylethanol with **53** and KO*t*Bu as base delivered poor yields of the alcohol in comparison with literature-known transition metal catalysts. For example, 0.50 mol-% **53** and 19 mol-% KO*t*Bu gave 1-phenylethanol in only 55% yield after

SUMMARY

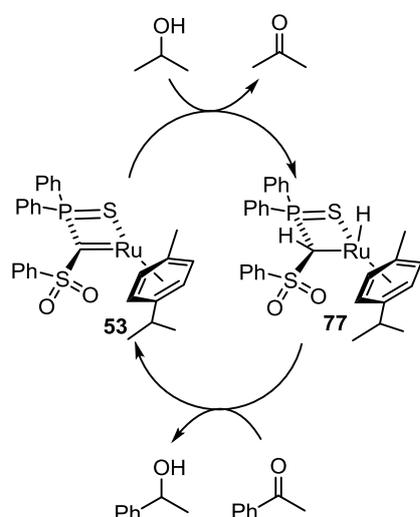
24 h at 75 °C. Additionally, the conversions turned out to depend on the amount of base indicating a competing base induced reduction. Optimization of the reaction conditions by adding triphenylphosphine as additive led to almost quantitative conversions (94%) to 1-phenylethanol within 12 h at 75 °C using 0.50 mol-% **53**, 6.20 mol-% KO^tBu and 6.20 mol-% PPh₃. Yields of about 90% could still be achieved when decreasing the KO^tBu and PPh₃ loadings to 1.60 and 1.10 mol (Fig. 4.5., right). Overall, ruthenium complex **53** is the first methandiide based carbene complex applied in catalytic transfer hydrogenations. Thereby, the catalytic activity of **53**/PPh₃ was not only limited to the reduction of acetophenone, but could also be transferred to further aromatic and aliphatic ketones.

The reaction process of the catalytic transfer hydrogenation was studied by NMR spectroscopy to determine the catalytic active species formed during the reaction process.

These studies showed that at first the hydrido complex **77** is formed at 75 °C, followed by its reaction with PPh₃ to the cyclometalated phosphine complex **52**. Studies on the catalytic ability of **52** itself in the transfer hydrogenation of acetophenone to 1-phenylethanol revealed even better performances.



Overall, better yields could be obtained when using **52** as catalyst. A yield of 95% could already be obtained after 3 h using 0.50 mol-% **52** and 1.60 mol-% KO^tBu. Additionally, a test reaction using only **52** without any additional base led to a remarkable yield of about 40%. Comparable to the catalytic system **53**/PPh₃, complex **52** could also be applied in the catalytic reduction of further ketones giving yields of about 72% to 96%.

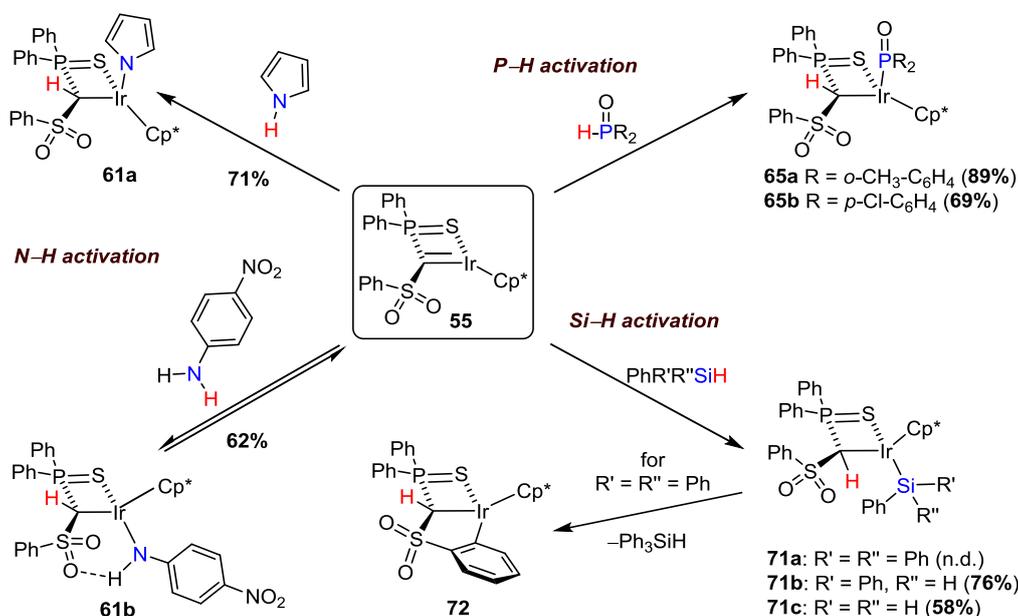


Entry	53 [mol-%]	KO ^t Bu [mol-%]	PPh ₃ [mol-%]	t [h]	Yield [%]
1	0.50	-	6.20	24	39
2	0.50	6.20	6.20	2	46
3	0.50	6.20	6.20	3	64
4	0.50	6.20	6.20	4	81
5	0.50	6.20	6.20	6	85
6	0.50	6.20	6.20	12	94
7	0.50	6.20	6.20	24	96
8	0.50	3.10	1.10	12	90
9	0.50	1.60	1.10	2	30
10	0.50	1.60	1.10	3	51
11	0.50	1.60	1.10	4	72
12	0.50	1.60	1.10	6	79
13	0.50	1.60	1.10	12	90
14	0.50	1.60	0.55	12	90
15	0.50	0.80	0.55	12	77

Fig. 4.5. (left) Transfer hydrogenation of acetophenone using carbene complex **53** as catalyst; (right) results of the catalytic transfer hydrogenation of acetophenone using **53** as catalyst and ⁱPrOH as solvent/hydrogen source at 75 °C.

SUMMARY

The observed reactivity of ruthenium carbene complex **53** and the non-innocent behavior of the methandiide ligand could also be established for iridium carbene complex **55**. Here, similar N–H, P–H and Si–H addition products could be synthesized selectively and isolated in good yields of 60-90% (Scheme 4.5.).



Scheme 4.5. E–H bond activation reactions with iridium carbene complex **55**.

Analogous to ruthenium complex **53**, the activation of substrates with different E–H bonds led to protonation of the PCS bridge in **55**. This is in line with the polarization distribution of the $\text{Ir}^{\delta+}\text{-C}^{\delta-}$ bond in **55**. The activation products again revealed a *cis*-addition of the E–H unit on the Ir=C fragment. However, one exception was observed in the case of the reaction of **55** with *p*-nitroaniline, which led to the formation of the N–H activation product **61b** with a *trans*-arrangement of the amido ligand relative to the PCHS hydrogen atom (Fig. 4.6.).

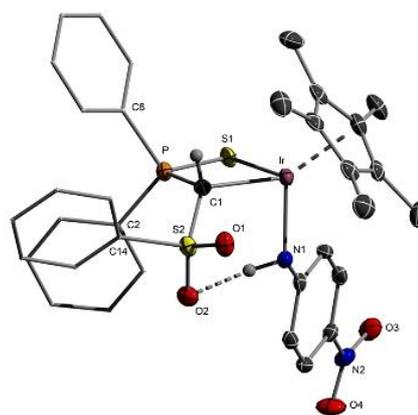


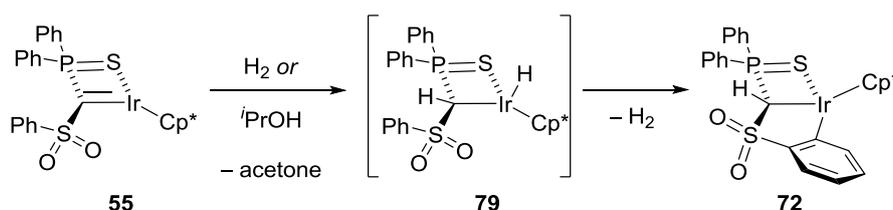
Fig. 4.6. Molecular structure of the addition product **61b** in the solid state.

Here, the *trans*-arrangement is favoured due to the formation of a hydrogen bond between the amido and the sulfonyl units. Additionally, complex **61b** showed a reversible reaction process at room temperature, leading to the re-formation of carbene complex **55** and of *p*-nitroaniline. Due to the reversibility of **61b** in solution, further studies should concentrate on the potential of **61b** as catalyst for hydroamination reactions.

Despite the hydridic character of the hydrogen atom in silanes, Si–H bond activation reactions of carbene complex **55** exclusively led to the formation of the silyl complexes **71a-71c** under

SUMMARY

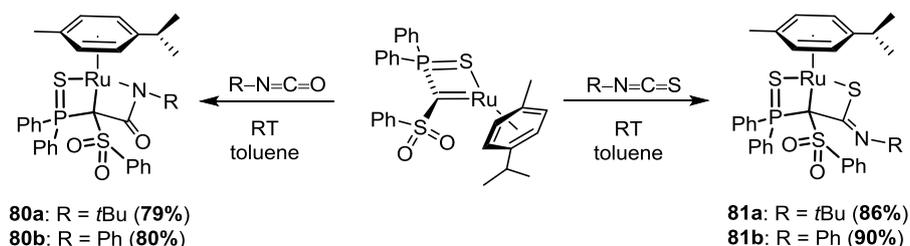
protonation of the nucleophilic carbene carbon atom in **55**. Interestingly, **71a** was found to be instable and further reacted to the cyclometalated complex **72** already at room temperature. Additionally, the activation of H₂ and the dehydrogenation of *i*PrOH also resulted in the formation of **72**. Here, the reaction process was studied by NMR spectroscopy. These experiments revealed that the cyclometalation occurs from hydrido complex **79**, which is formed *in situ* during the reaction process. Furthermore, deuteration experiments with *i*PrOH-*d*⁶ evidenced that the protonation of the PCS fragment results from the reaction of **55** with *i*PrOH and is not formed *via* an intramolecular cyclometalation *via* C–H activation of the sulfonyl phenyl group. Due to the rapid transformation of hydrido complex **79** to the cyclometalated species **72**, the isolation of **79** was not possible.



Scheme 4.6. Formation of the cyclometalated iridium complex **72**.

The nucleophilicity of the carbene carbon atom and the special M–C interaction in ruthenium carbene complex **53** also allowed for [2+2] cycloaddition reactions with iso- and thioisocyanates. In this context, reaction of **53** with *tert*-butyl and phenyl isocyanate afforded the cycloaddition products **80a** and **80b**. The complexes **80a/b** could be isolated in good yields (about 80%) as well as fully characterized. X-ray diffraction analysis of **80a** confirmed the formation of a four-membered C–Ru–N–C ring as the central structural motif of **80a**. These findings were in line with literature-known cycloaddition reactions of methandiide based carbene complexes with isocyanates. On the contrary, reaction of **53** with *tert*-butyl and phenyl thioisocyanate afforded the complexes **81a/b**. Here, addition of the heteroallene to the ruthenium carbon double bond occurred *via* the C=S fragment of the thioisocyanate. Hence, the [2+2] cycloaddition resulted in the formation of a four-membered C–Ru–S–C ring as central structural motif. Overall, the observed selectivity of the [2+2] cycloaddition reactions to **80a/b** and **81a/b** can be explained by the HSAB concept. Accordingly, the softer atom of the heteroallene is connected to the soft ruthenium center. Despite the fact that the reactivity of methandiide based carbene complexes with different heteroallenes has already been reported in literature, cycloaddition reactions with thioisocyanates affording complexes such as **81a/b** has so far been unknown.

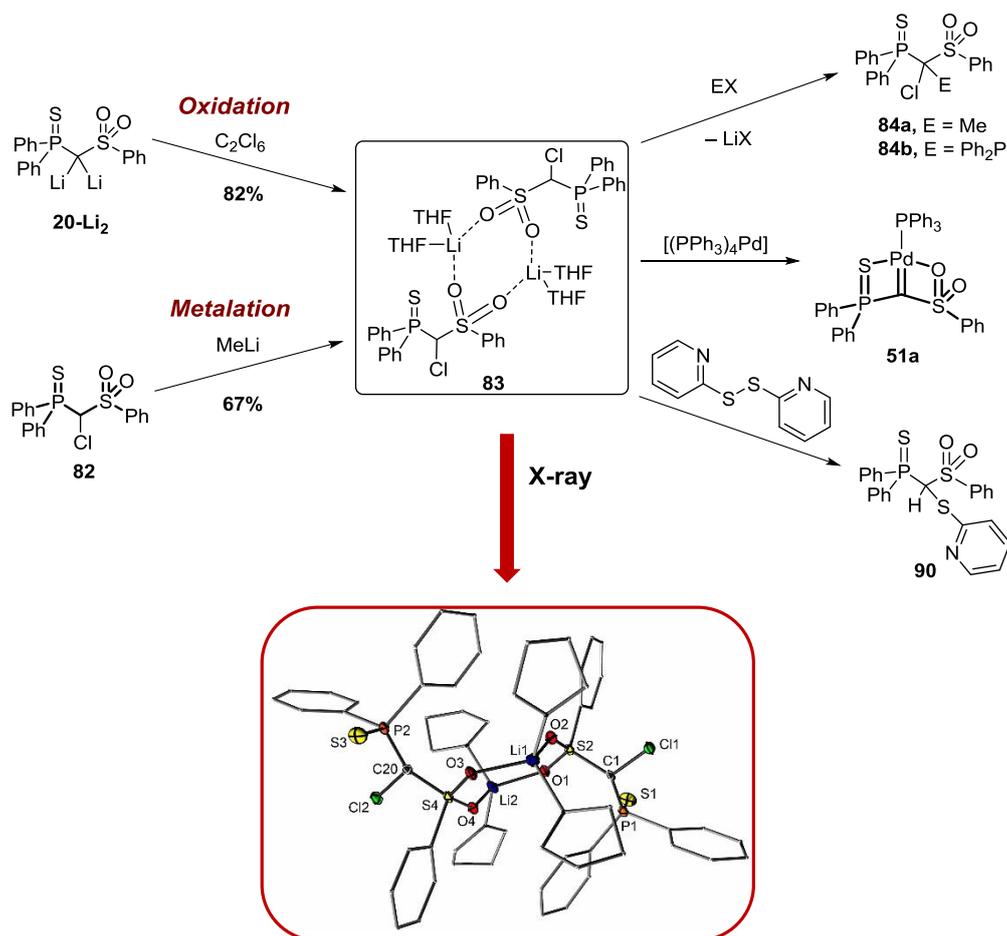
SUMMARY



Scheme 4.7. Synthesis of the cycloaddition products **80a/b** and **81a/b**.

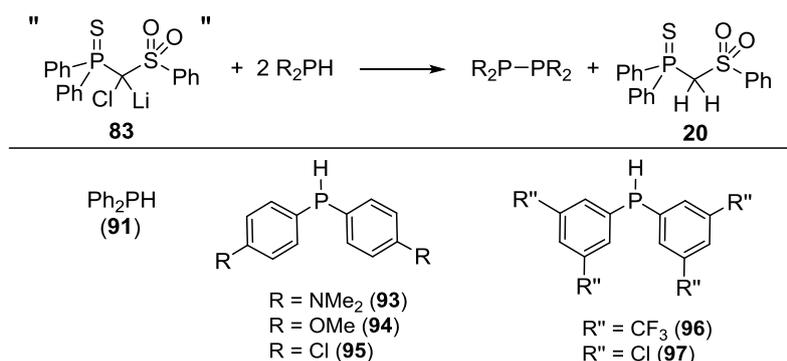
Besides its application as ligand for the synthesis of novel transition metal complexes, methandiide **20-Li₂** was found to be suitable for the synthesis of Li/Cl carbenoid **83**. On the one hand, compound **83** could be obtained by oxidation of **20-Li₂** with hexachloroethane (C₂Cl₆) and on the other hand by metalation of the chloro derivative **82**. Carbenoid **83** could be isolated as a colorless, crystalline solid in good yields (67-82%) and represents a rare example of a room temperature stable Li/Cl carbenoid. Due to the stability of **83** both in solid state and in solution at room temperature, the carbenoid could be characterized by NMR spectroscopy and elemental analysis. Moreover, the molecular structure of **83** could be determined by X-ray diffraction analysis, revealing no direct contact between the carbenoid carbon and the lithium atom. Instead, the sulfonyl group of the ligand system coordinates to the lithium atom and thus inhibits the elimination of lithium chloride. This and the electronic stabilisation by the α -substituents result in the observed stability of **83**. Furthermore, the molecular structure did not reveal an elongation of the C-Cl bond as often described for unstabilised carbenoids. These findings and the observed deshielding of the carbenoid carbon atom in the ¹³C NMR spectrum relative to the chlorinated precursor **82** suggested a reduced carbenoid character of **83**. This reduced carbenoid character of **83** could also be observed in reactivity studies. Contrary to classical carbenoids, **83** could thus not be used as reagent for cyclopropanation reactions. However, the still present nucleophilicity could be proven by treatment of **83** with electrophiles like methyl iodide or chlorodiphenylphosphine. Here, the compounds **84a** and **84b** could be obtained *via* salt elimination reactions. Additionally, **83** could be applied as carbene precursor for the synthesis of palladium carbene complex **51a** under elimination of lithium chloride. The observed reactivity underlined the still present carbenoid character of **83**. Furthermore, the potential of **83** in the activation of E-E bonds in different substrates was tested. Whereas the activation of the B-H bond in boranes and the B-B bond in diboranes was not possible with **83**, the S-S bond in 2,2'-dipyridyl and 4,4'-dipyridyl disulfide could be splitted (Scheme 4.8.). The mechanism of this reaction, however, still has to be elucidated.

SUMMARY



Scheme 4.8. Synthesis and reactivity of the room temperature stable Li/Cl carbenoid **83** including the molecular structure of **83** in the solid state.

A remarkable reactivity was also observed in the reaction of carbenoid **83** with various secondary phosphines. Here, no addition of the P–H bond to the carbenoid carbon atom occurred, but instead the selective dehydrocoupling of the phosphines to diphosphines *via* elimination of lithium chloride. It is important to note that this unexpected and so far unknown reactivity could be carried out under mild reaction conditions (room temperature) using different functionalized phosphines and did not require the use of transition metal complexes (Scheme 4.9.).



Scheme 4.9. Dehydrocoupling of phosphines to diphosphines mediated by Li/Cl carbenoids.

SUMMARY

Overall, compound **83** exhibits a huge variety of reactivity patterns. Besides its function as carbene precursor for the synthesis of transition metal carbene complexes, the carbenoid behaviour could also be applied in the activation of S–S and P–H bonds. Future investigations should aim at the extension of the activation potential of **83** to further substrates.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN UND ANALYTISCHE METHODEN

Reaktionsbedingungen: Alle chemischen Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon durchgeführt. Das Schutzgas wurde durch einen Trockenturm, beschickt mit Silikagel, sowie durch zwei Trockentürme, beschickt mit P_4O_{10} /Bimsstein, geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei gehalten.

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether, *n*-Pentan, THF, Dichlormethan und Toluol wurden nach Standardverfahren gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre über Molsieb 4 Å bzw. 3 Å aufbewahrt.

Reagenzien: Alle verwendeten Reagenzien wurden als Handelsprodukte, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der Lithiumbasen wurden vor Verwendung gegen Diphenyllessigsäure titriert. Das verwendete Wasser war entionisiert. Alle Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen *Chemetall GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *Acros*, *ABCR* oder *Rockwood Lithium*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel C_6D_6 , CD_2Cl_2 , $CDCl_3$, $iPrOH-d^6$, d^6 -THF oder Toluol- d^6 waren Handelsprodukte der Firma *Euroisotop*.

Säulenchromatographie: Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel des Typs Kieselgel 60 (0.040 – 0.063 mm) der Firma *Merck* verwendet. Die Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteile (v/v) angegeben. Es wurden DC-Alufolien des Typs Kieselgel 60 F₂₅₄ mit Fluoreszenz-Indikator der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm).

NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-500 (500.1 MHz), Avance-400 (400.1 MHz) und DRX-300 (300.2 MHz) der Firma *Bruker*, Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 22 °C. Locksubstanzen (interner Standard): 1H -NMR: Benzol- d^6 ($\delta = 7.16$ ppm), $CDCl_3$ ($\delta = 7.26$ ppm), CD_2Cl_2 ($\delta = 5.32$ ppm), THF- d^6 ($\delta = 1.72, 3.58$ ppm), Toluol- d^6 ($\delta = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09$ ppm); ^{13}C -NMR: Benzol- d^6 ($\delta = 128$ ppm), und $CDCl_3$ ($\delta = 77.0$ ppm), CD_2Cl_2 ($\delta = 53.84$ ppm), THF- d^6 ($\delta = 25.31, 67.21$ ppm); ^{29}Si -NMR: Externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); ^{31}P -NMR: Externer Standard: 85% H_3PO_4 . Alle ^{13}C -NMR-, ^{29}Si -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren wurden 1H -breitbandentkoppelt ($\{^1H\}$) aufgenommen. Bei den Signalen im ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR und ^{31}P -NMR handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben ($^nJ_{XY}$: Kopplung des

beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett von Dublett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett.

Elementaranalysen: Gerät CHNS-932 der Firma *Leco Instrument*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

GC-/MS-Analyse: GC-/MS-Analysen wurden an einem *Agilent 7890A* Gaschromatographen [Säule: HP-5MS 5% Phenylmethylsiloxan, 10m, \varnothing 0.25 mm, Film 0.25 μm ; Injektor: 250 °C; Ofen: 40 °C (2 min), 40 °C auf 280 °C (20 °C \cdot min⁻¹); Trägergas: He (1.2 mL \cdot min⁻¹)] ausgestattet mit einem *Agilent 5975C* Inert-MSD mit Dreifach-Detektor im EI-Modus und einem *Agilent 7693A* Serien-Autosampler/-Injektor durchgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Bruker AEX-CCD. Verwendete Programme: APEX2 (Bruker, 2005; Datensammlung); SAINTPlus (Bruker, 1999; Zellbestimmung); Sadabs (empirische Absorptionskorrektur); SHELXL97 (Strukturverfeinerung).

DFT-Rechnungen: Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Viktoria Däschlein-Gessner durchgeführt.

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 03 Revision E.01,^[88] Gaussian 09 Revision B.01 und 09 Revision D.01^[89] und Turbomole (Versionen 5.8 bis 6.2)^[90] durchgeführt. Die verwendeten Funktionale, Basissätze und Pseudopotentiale sind für die jeweiligen Rechnungen separat angegeben (s.u.) Die Startkoordinaten zur Energieoptimierung wurden mit GaussView erstellt, bzw. den kristallographischen Daten entnommen. Alle dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden – falls nicht explizit erwähnt – ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Die Energieoptimierungen erfolgten dabei in der Gasphase oder unter Einbezug von Solvenzeffekten mit Hilfe eines Kontinuumsansatzes (polarizable continuum model, PCM^[91]). Eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung auf demselben theoretischen Niveau lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumsstrukturen. Die dabei errechneten Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktsenergien (ZPE, ΔH) bzw. als freie Energien (ΔG) angegeben. Alle dargestellten Übergangszustände wurden mit der QST2 bzw. QST3-Methode oder durch Einfrieren von Bindungslängen und –winkeln und anschließender Optimierung auf der erhaltenen negativen Frequenz lokalisiert (Befehl TS). Die Frequenzrechnungen lieferten, falls nicht anders erwähnt, eine imaginäre Frequenz, die der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entspricht. Zur Kontrolle der Richtigkeit der Übergangszustände wurden diese z.T. durch die IRC-Methode (intrinsic reaction coordinate) untersucht. Die angegebenen Reaktionsbarrieren sind jeweils als Differenz der Energien (ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger) des Übergangszustandes und der entsprechenden Ausgangsstruktur zu verstehen. Die Wiberg-Bindungsindizes (WBI) und natürlichen Ladungen (NPA, Natural

Charges) wurden mit dem in Gaussian implementierten NBO Programmpaket durchgeführt. Im Falle von Gaussian 03 Rechnungen wurde NBO 5.0 verwendet,^[92] bei Gaussian 09 Rechnungen NBO 3.0.^[93] Die Visualisierung aller energie-optimierten Strukturen erfolgte mit den Programmen GaussView3.0.^[94]

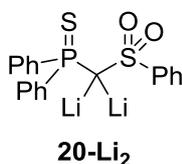
Alle diskutierten DFT-Berechnungen sind publiziert. Die Nullpunktsenergien und freien Energien sowie die Koordinaten der optimierten Strukturen können den entsprechenden Veröffentlichungen entnommen werden.

Die folgenden Verbindungen wurden in Analogie zu den Literaturvorschriften synthetisiert.

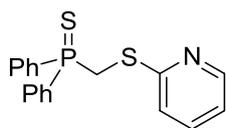
- Phenylsulfonyl(diphenylphosphoryl)methan (**20**)^[10,24]
- Diphenylmethylphosphansulfid^[95]
- [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂^[96]
- [Cp*IrCl₂]₂^[97]
- alle verwendeten Phosphane bzw. Phosphanoxide wurden im Arbeitskreis von *Sebastian Molitor* nach Literaturvorschrift^[87,98] synthetisiert und zur Verfügung gestellt

5.2 SYNTHESVORSCHRIFTEN

5.2.1 SYNTHESE DES METHANDIIDS **20-Li₂**



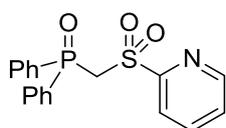
Zu einer Lösung von 350 mg (0.94 mmol) Sulfon **20** in 20 mL Tetrahydrofuran werden bei 0 °C 0.41 mL (2.07 mmol) Methyllithium (1.46 M in Diethylether) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt, wobei aus der anfänglich klaren Lösung die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet werden kann. Das Lösemittel wird auf ein Volumen von ca. 10 mL reduziert und die erhaltene Suspension für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Isolierung des Feststoffes erfolgt durch Abfiltrieren über eine Umkehrfritte, wodurch das Produkt **20-Li₂** nach Waschen mit *n*-Pentan (2 x 7 mL) als farbloser, extrem feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (396 mg, 0.80 mmol, 86%) gewonnen werden kann. Die NMR-Daten der Verbindung entsprechen den bereits publizierten ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR Daten.^[10]

5.2.2 SYNTHESE VON PYRIDYLTHIONYL(DIPHENYLTHIOPHOSPHORYL)METHAN (**48-Ed1**)**48-Ed1**

3.91 g (16.8 mmol) Diphenylmethylphosphansulfid (**47**) in 50 mL THF werden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 13.2 mL (20.1 mmol) *n*-BuLi (1.52 M in Hexan) versetzt. Nach 5 h rühren bei Raumtemperatur wird die rote Reaktionslösung auf eine Lösung aus 4.10 g (18.6 mmol) 2,2'-Dithiopyridin in THF (20 mL) mittels Temperaturgradienten über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das resultierende dunkelrot-braune Gemisch wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt, mit H_2O (30 mL) versetzt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 40 ml) extrahiert. Nach Trocknen der vereinten organischen Phasen und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das ölige, braune Rohprodukt zunächst mittels Kugelrohrdestillation ($128\text{-}159\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1\cdot 10^{-3}$ mbar) aufgereinigt, um nicht umgesetztes Diphenylmethylphosphansulfid zu entfernen. Durch eine anschließende säulenchromato-graphische Auftrennung (THF/Pentan = 2/1) des Destillation-Rückstandes kann das gewünschte Produkt **48-Ed1** als zähflüssige, braune Masse gewonnen werden (3.11 g, 9.12 mmol, 54%).

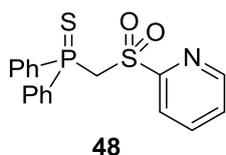
$R_f = 0.80$.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[95]

5.2.3 SYNTHESE VON PYRIDYLSULFONYL(DIPHENYLPHOSPHORYL)METHAN (**48-Ed2**)**48-Ed2**

Zu 1.62 g (4.73 mmol) Pyridylthionyl(diphenylthiophosphoryl)methan (**48-Ed1**) in CH_2Cl_2 (50 ml) werden 4.08 g (23.7 mmol) *m*CPBA portionsweise unter Eisbadkühlung gegeben und anschließend bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 7 h gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird eine wässrige NaOH-Lösung (3 M, 50 ml) hinzugefügt, die wässrigen Phasen mit CH_2Cl_2 (3 x 30 ml) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene orangefarbene, feste Rückstand wird mit THF (2 x 15 ml) gewaschen, wonach **48-Ed2** in Form eines farblosen Feststoffes (798 mg, 2.23 mmol, 47%) erhalten werden kann.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denjenigen in der Literatur überein.^[95]

5.2.4 SYNTHESE VON PYRIDYLSULFONYL(DIPHENYLTHIOPHOSPHORYL)METHAN (**48**)

Eine Lösung aus 563 mg (1.58 mmol) des Sulfons **48-Ed2** in Toluol (50 ml) werden mit 351 mg (0.87 mmol) Lawesson-Reagenz versetzt und der Reaktionsansatz 10 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der hellgelbe, feste Rückstand säulenchromatographisch (Et₂O/Pentan = 2/1) gereinigt. Dadurch kann **48** in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffes (429 mg, 1.15 mmol, 73%) erhalten werden

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.83 (d, ²J_{HP} = 9.90 Hz, 2 H, PCH₂S), 7.43-7.58 (m, 7 H; CH_{PPh, para, meta} + NCHCHCH), 7.79-7.87 (m, 6 H, NCHCH + NCCH + CH_{PPh, ortho}), 8.64 - 8.67 (m, 1 H, NCH).

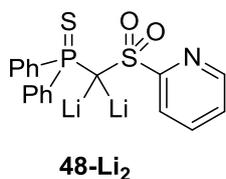
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 53.9, (d, ¹J_{PC} = 44.4 Hz, PCH₂S), 122.6 (NCHCH), 128.0 (NCCH), 129.0 (d, ¹J_{CP} = 12.9 Hz, CH_{PPh, ipso}), 131.0 (CH_{PPh, para}), 131.8 (d, ²J_{PC} = 11.0 Hz, CH_{PPh, ortho}), 132.5 (d, ³J_{CP} = 3.17 Hz, CH_{PPh, meta}), 138.5 (NCHCHCH), 150.3 (NCH), 157.8 (SCN).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 31.2.

R_f = 0.18.

Elementaranalyse für C₁₈H₁₆NO₂PS₂ (373.43 g·mol⁻¹):

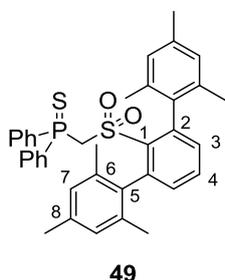
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	57.89	4.32	3.75	17.17
gefunden	58.08	4.43	3.79	17.01

5.2.5 SYNTHESEVERSUCH VON **48-Li₂**

Zu einer Lösung aus 49.0 mg (0.13 mmol) **48** in 6 mL trockenem THF werden bei Raumtemperatur 0.22 mL (0.29 mmol) Methyllithium (1.34 M in Et₂O) gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende dunkelrot-braune Lösung wird ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren zeigen sehr viele, zum Teil unidentifizierbare Produkte und deuten auf Zersetzung von **48-Li₂** hin. Daher wird der Reaktionsansatz nicht weiter aufgereinigt und verworfen.

5.2.6 SYNTHESE VON **49**

Die Synthese von **49** beruht auf mehreren Reaktionssequenzen. Im Folgenden wird allerdings nur auf die letzte Synthesestufe eingegangen. Alle weiteren Schritte können der Literaturstelle entnommen werden.^[99]



252 mg (0.43 mmol) der Phosphoryl-Vorstufe werden in 50 mL Toluol gelöst und mit 94.6 mg (0.23 mmol) Lawesson-Reagenz versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst über Nacht zum Sieden erhitzt, dann für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Et₂O/Pentan = 1/1) aufgereinigt. Dadurch kann das Produkt **49** in einer Ausbeute von 97.1 mg (0.16 mmol, 37%) isoliert werden.

R_f = 0.55.

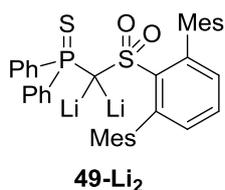
¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.98 (s, 12 H, CH_{ortho-Methyl,Mes}), 2.34 (s, 6 H, CH_{para-Methyl,Mes}), 3.98 (d, ³J_{HP} = 11.6 Hz, 2 H, PCH₂S), 6.93 (s, CH_{meta,Mes}), 7.13 (d, ³J_{HH} = 7.59 Hz, 2 H, CH_{SPh,meta}), 7.35-7.42 (m, 4 H, CH_{PPh,ortho}), 7.48-7.56 (m, 6 H, CH_{PPh,meta,para}), 7.65 (t, ³J_{HH} = 7.56 Hz, 1 H, CH_{SPh,para}).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.2 (C_{ortho-Methyl,Mes}), 21.3 (C_{para-Methyl,Mes}), 57.9 (d, ¹J_{PC} = 38.5 Hz, PCS), 128.5 (C-7), 128.7 (d, ²J_{PC} = 13.0 Hz, C_{PPh,ortho}), 131.8 (d, ³J_{PC} = 11.8 Hz, C_{PPh,meta}), 132.1 (d, ¹J_{PC} = 85.9 Hz, C_{PPh,ipso}), 132.2 (d, ⁴J_{CP} = 3.20 Hz, C_{PPh,para}), 132.8 (C-3), 133.7 (C-4), 136.1 (C-8), 137.5 (C-6), 137.8 (C-5), 140.3 (d, ³J_{PC} = 1.43 Hz, C-1), 141.9 (C-2).

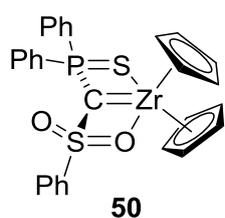
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 33.3.

Elementaranalyse für C₃₇H₃₇O₂PS₂ (608.79 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	73.00	6.13	10.53
gefunden	73.35	6.23	10.91

5.2.6 SYNTHESEVERSUCH VON **49-Li₂**


Eine Lösung aus 16.5 mg (27.1 μmol) **49** in 2 mL trockenem THF wird auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 0.05 mL (5.96 μmol) Methyllithium versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und der Reaktionsverlauf mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei kann keine selektive Bildung eines definierten Hauptprodukts detektiert werden. Die gewünschte Verbindung **49-Li₂** kann nicht aus dem Produktgemisch isoliert werden.

 5.2.7 SYNTHESE DES ZIRKONOCENKOMPLEXES **50**


Zu einer Suspension aus 88.9 mg (0.30 mmol) Cp_2ZrCl_2 in 5 mL trockenem Toluol wird eine Lösung aus 150 mg (0.30 mmol) Methandiid **20-Li₂** tropfenweise zugegeben. Die hellgelbe Reaktionsmischung wird für 17 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine intensiv gelb gefärbte Suspension entsteht. Nach Filtration – zur Abtrennung der Lösung von bei der Reaktion entstandenem LiCl – wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand in Et_2O aufgenommen. Durch Abkühlen der gesättigten Lösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kann das Produkt **50** in Form hellgelber Kristalle (127 mg, 0.19 mmol, 63%) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.15$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.00$ Hz, 6 H; $\text{CH}_3\text{-Et}_2\text{O}$), 3.43 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.94$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2\text{-Et}_2\text{O}$), 6.11 (s, CH_{Cp}), 7.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.53$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.35$ Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.46-7.55 (m, 8 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$, $\text{CH}_{\text{SPh,ortho,meta}}$), 7.80 (br, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.5$ ($\text{CH}_3\text{-Et}_2\text{O}$), 41.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 108.6$ Hz; PCS), 66.1 ($\text{CH}_2\text{-Et}_2\text{O}$), 113.5 (CH_{Cp}), 124.6 (CH_{SPh}), 128.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.0 (CH_{SPh}), 130.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ortho}}$), 131.1 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 131.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.13$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,para}}$), 137.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 79.1$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 148.4 ($\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

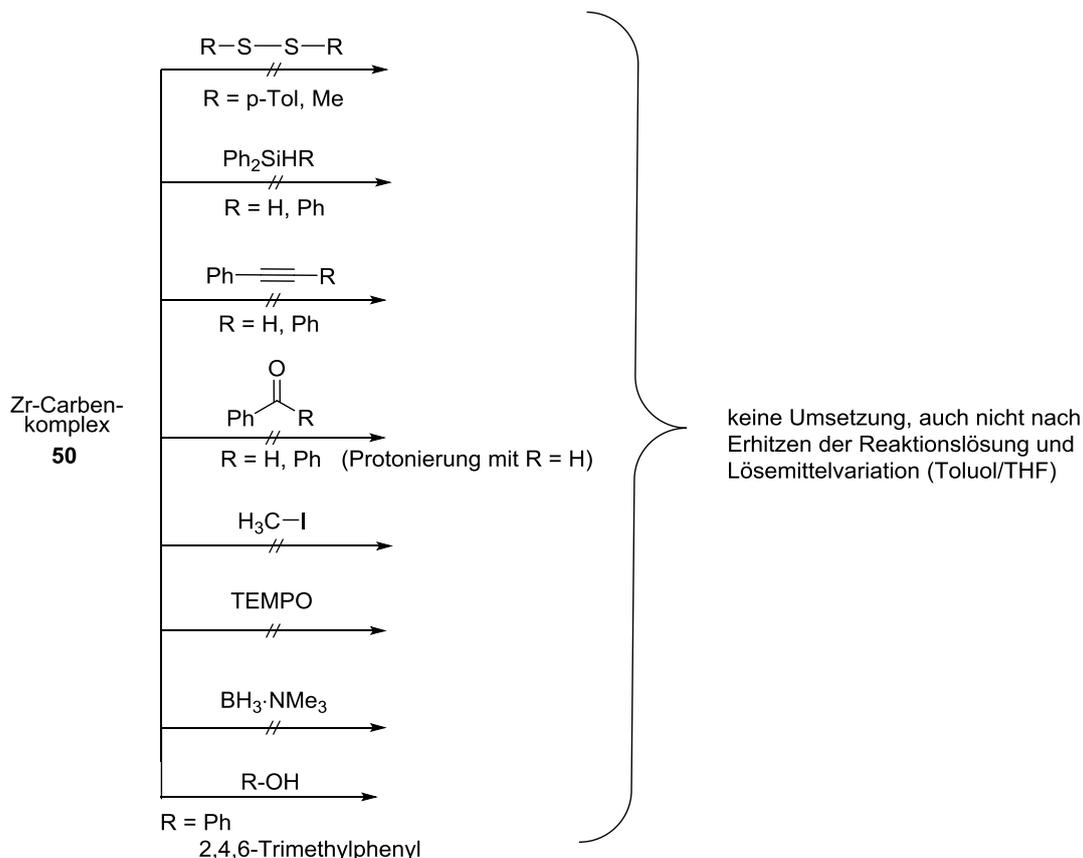
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 17.5$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{PS}_2\text{Zr}$ ($665.96\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	59.51	5.29	9.63
gefunden	59.46	5.44	9.26

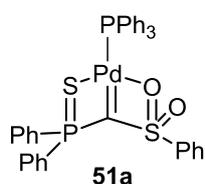
5.2.8 REAKTIVITÄTSSTUDIEN ZU ZIRKONOCENKOMPLEX **50**

Allgemeine Vorschrift: In einem *J-Young*-NMR-Röhrchen wird der Komplex **50** in C_6D_6 , THF oder Toluol gelöst und ein Äquivalent des Substrates (siehe Schema 1) wird zugegeben. Nach Schütteln der Probe wird der Reaktionsverlauf $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei konnte entweder keine Umsetzung oder nur Protonierung zu Ligand **20** beobachtet werden, auch nicht nach langen Reaktionszeiten, Temperaturveränderungen und/oder Lösemittelvariationen.



Schema 5.1. Reaktivitätsstudien zu Zirkonocenkomplex **50**.

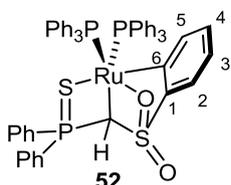
5.2.9 SYNTHESE DES PALLADIUM-CARBENKOMPLEXES **51a**



74.0 mg (0.15 mmol) Dianion **20-Li₂** und 105 mg (0.15 mmol) $[(PPh_3)_2PdCl_2]$ werden mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und die rot-orangefarbene Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit zeigt das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches einen vollständigen Umsatz der Edukte. Die überstehende tiefrote Lösung wird vom Feststoff mittels Filterkanüle getrennt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand mit *n*-Pentan und kaltem Diethylether (je 3 x 5 mL) gewaschen. Das Produkt **51a**

kann nach Trocknem im Vakuum als orangefarbener Feststoff (57.7 mg, 0.08 mmol, 52%) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in Punkt 5.2.34 beschriebenen.

5.2.10 SYNTHESE DES CYCLOMETALLIERTEN RUTHENIUMKOMPLEXES **52**



137 mg (0.14 mmol) $[(PPh_3)_3RuCl_2]$ werden in 4 mL trockenem Toluol suspendiert und mit einer Lösung aus 70.9 mg (0.14 mmol) Dianion **20-Li₂** in 5 mL trockenem Toluol bei Raumtemperatur versetzt, wobei innerhalb weniger Minuten eine dunkelbraune Reaktionsmischung entsteht. Nach Rühren für 24 h wird die Lösung vom bei der Reaktion entstandenen LiCl mittels einer Filterkanüle abgetrennt und das Filtrat bis zur Trockene im Vakuum eingengt. Der erhaltene braune Rückstand wird mit Diethylether (3 x 7 mL) gewaschen, wodurch das Produkt **52** als hellorangefarbener Feststoff (88.7 mg, 0.09 mmol, 62%) gewonnen werden kann. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **52** können durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung erhalten werden.

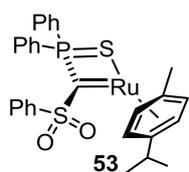
¹H-NMR (300.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.86–2.90 (ddd, $^2J_{PH}$ = 5.89 Hz, $^3J_{PH}$ = 3.72 Hz, $^3J_{PH}$ = 1.85 Hz, 1 H; PCS), 5.89 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.72, $^4J_{HH}$ = 0.48 Hz, 1 H; CH_{SPh,H-5}), 6.42 (td, $^3J_{HH}$ = 7.47, $^4J_{HH}$ = 1.53 Hz, 1 H; CH_{SPh,H-4}), 6.66-6.73 (m, 6 H; CH_{PPh₃,ortho}), 6.80 (td, $^3J_{HH}$ = 7.36 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.80 Hz, 1 H; CH_{SPh,H-3}), 6.93-6.98 (m, 6 H; CH_{PPh₃,meta}), 7.09-7.14 (m, 6 H; CH_{PPh₃,meta}), 7.21-7.48 (m, 21 H; CH_{PPh₃,ortho,para}, CH_{SPh,H-2}, CH_{PPh,ortho,meta,para}), 7.70-7.78 (m, 2 H, CH_{PPh,ortho}).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 37.7 (br, PCS), 125.5 (CH_{SPh-C3}), 124.9 (CH_{SPh-C2}), 127.0 (CH_{SPh-C4}), 127.1 (d, $^1J_{PC}$ = 220.5 Hz; C_{PPh,ipso}), 127.6 (d, $^3J_{PC}$ = 4.63 Hz; CH_{Ru-PPh,meta}), 127.7 (d, $^3J_{PC}$ = 4.63 Hz; CH_{Ru-PPh,meta}), 128.4 (d, $^3J_{PC}$ = 12.3 Hz; CH_{PPh,meta}), 129.1 (d, $^4J_{PC}$ = 2.42 Hz; CH_{Ru-PPh,para}), 129.2 (d, $^4J_{PC}$ = 2.42 Hz; CH_{Ru-PPh,para}), 130.6 (d, $^2J_{PC}$ = 10.5 Hz; CH_{PPh,ortho}), 130.8 (d, $^1J_{PC}$ = 217.4 Hz; C_{PPh,ipso}), 131.3 (d, $^2J_{PC}$ = 12.0 Hz; CH_{PPh,ortho}), 131.9 (d, $^4J_{PC}$ = 3.13 Hz; CH_{PPh,para}), 132.1 (d, $^4J_{PC}$ = 3.09 Hz; CH_{PPh,para}), 134.2 (d, $^2J_{PC}$ = 9.48 Hz; CH_{Ru-PPh,ortho}), 135.3 (d, $^2J_{PC}$ = 10.62 Hz; CH_{Ru-PPh,ortho}), 136.2 (dd, $^1J_{PC}$ = 34.7, $^4J_{PC}$ = 0.96 Hz; C_{PPh,ipso}), 137.0 (dd, $^1J_{PC}$ = 43.9, $^4J_{PC}$ = 1.17 Hz; C_{PPh,ipso}), 144.2 (CH_{SPPH-C5}), 150.9 (C_{SPh,ipso}). Das Signal für das zentrale Kohlenstoffatom (PCS) kann im ¹³C-NMR-Spektrum zwar nicht detektiert werden, allerdings zeigen 2D-NMR-Experimente (HSQC) eine Korrelation des Multipletts bei δ = 2.86–2.90 ppm im ¹H-NMR-Spektrum mit einem Kohlenstoffatom bei 37.7 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 45.6 (dd, $^4J_{PP}$ = 25.7 Hz, $^3J_{PP}$ = 7.39 Hz; SPPH₂), 55.3 (d, $^3J_{PP}$ = 7.38 Hz; PPh₃), 68.1 (d, $^3J_{PP}$ = 25.6 Hz; PPh₃).

Elementaranalyse für $C_{55}H_{45}O_2P_3RuS_2$ (996.12 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	66.32	4.55	6.44
gefunden	66.30	4.80	6.16

5.2.11 SYNTHESE DES RUTHENIUM-CARBENKOMPLEXES **53**

Eine Lösung aus 118 mg (0.24 mmol) Dianion **20-Li₂** in 7 mL trockenem Toluol wird tropfenweise zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension von 73.0 mg (0.12 mmol) [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ in 10 mL Toluol gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die anfangs rote Reaktionsmischung langsam und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein Farbwechsel nach tiefviolett erfolgt. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat im Vakuum bis auf ein Volumen von ca. 4 mL eingeeengt. Aus der gesättigten Lösung kristallisiert der Komplex **53** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ als violetter Feststoff aus (125 mg, 0.21 mmol, 86%).

¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.03$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.75 (s, 3 H; CH₃), 2.16-2.24 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.95$ Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 5.12-5.18 (q, $^3J_{\text{HH}} = 4.62, 6.12$ Hz, 4 H; CH_{Cymol}), 6.83-6.91 (m, 3 H; CH_{SPh,ortho,para}), 6.93-7.00 (m, 6 H; CH_{SPh,meta} + CH_{PPh,meta}), 7.70-7.74 (m, 2 H; CH_{SPh,para}), 8.03-8.11 (m, 4 H; CH_{PPh,ortho}).

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.19$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 2.06 (s, 3 H; CH₃), 2.40-2.48 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 5.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.08$ Hz, 2 H; CH_{Cymol}), 5.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.06$ Hz, 2 H; CH_{Cymol}), 7.14-7.26 (m, 3 H; CH_{SPh,ortho,para}), 7.32-7.41 (m, 6 H; CH_{SPh,meta} + CH_{PPh,meta}), 7.47-7.51 (m, 2 H; CH_{PPh,para}), 7.69-7.73 (m, 4 H; CH_{PPh,ortho}).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 19.9$ (CH₃), 23.8 (CH(CH₃)₂), 31.7 (CH(CH₃)₂), 80.3, 81.5 (CH_{Cymol}), 87.7 (CCH₃), 98.6 (CCH(CH₃)₂), 126.6 (CH_{SPh,meta}), 128.0 (CH_{SPh,para}), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz; CH_{PPh,meta}), 130.0 (CH_{SPh,ortho}), 131.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.99$ Hz; CH_{PPh,para}), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.7$ Hz; CH_{PPh,ortho}), 133.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 62.5$ Hz; C_{PPh,ipso}), 145.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 29.3$ Hz, PCS), 148.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.40$ Hz; C_{SPh,ipso}).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 20.5$ (CH₃), 24.0 (CH(CH₃)₂), 32.1 (CH(CH₃)₂), 80.8, 82.0 (CH_{Cymol}), 88.2 (CCH₃), 99.2 (CCH(CH₃)₂), 126.3 (CH_{SPh,meta}), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.7$ Hz; CH_{PPh,meta}), 128.8 (CH_{SPh,para}), 130.9 (CH_{SPh,para}), 131.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz; CH_{PPh,ortho}), 132.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.98$ Hz; CH_{PPh,para}), 132.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 62.9$ Hz; C_{PPh,ipso}), 140.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 30.2$ Hz, PCS), 147.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.59$ Hz; C_{SPh,ipso}).

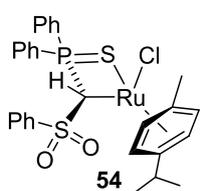
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 66.6$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 67.1$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Ru}$ (605.75 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	57.50	4.83	10.59
gefunden	57.51	5.03	10.07

5.2.12 SYNTHESE VON KOMPLEX **54**



60.5 mg (99.9 μmol) Carbenkomplex **53** werden in 2 mL trockenem Toluol gelöst und unter Eisbadkühlung mit einer etherischen HCl-Lösung (2.0 M Lösung in Diethylether) versetzt, bis die anfänglich violette Lösung dunkelrot wird (drei Tropfen). Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das rote Rohprodukt mehrere Male mit *n*-Pentan gewaschen, wodurch Komplex **54** als roter Feststoff (57.1 mg, 90.0 μmol , 89 %) gewonnen werden kann.

^1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.27$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.86$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.99$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (s, 3 H; CH_3), 2.82-2.96 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.97$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.94 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.47$ Hz, 1 H; PCHS), 5.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.39$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.65-5.68 (q, $^3J_{\text{HH}} = 2.90$, 1.70 Hz, 2 H; CH_{Cymol}), 5.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.49$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 7.21-7.37 (m, 12 H; $\text{CH}_{\text{SPH, ortho,meta}} + \text{CH}_{\text{PPh, ortho,meta}}$), 7.42-7.48 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh, para}}$), 7.51-7.55 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPH, para}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.2$ (CH_3), 21.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26.7$ Hz; PCHS), 81.1, 84.4, 84.7, 86.1 (CH_{Cymol}), 93.5 (CCH_3), 105.7 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 126.9 ($\text{CH}_{\text{SPH, meta}}$), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.78$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, meta}}$), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, meta}}$), 129.2 ($\text{CH}_{\text{SPH, ortho}}$), 131.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 61.9$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh, ipso}}$), 131.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, ortho}}$), 132.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.08$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, para}}$), 132.5 ($\text{CH}_{\text{SPH, para}}$), 133.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 73.2$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh, ipso}}$), 133.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.00$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, para}}$), 134.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, ortho}}$), 144.5 ($\text{C}_{\text{SPH, ipso}}$).

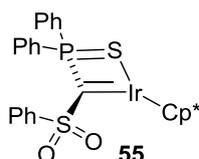
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 77.2$.

Elementaranalyse für $C_{35}H_{36}PS_2O_2RuCl$ ($720.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	58.40	5.04	8.90
gefunden	55.41	4.89	8.93

5.2.13 DEPROTONIERUNG VON **54**

In einem NMR-Röhrchen werden 24.0 mg (39.6 μmol) Komplex **54** in 0.7 mL trockenem Toluol gelöst und mit 8.20 mg (40.0 μmol) KHMDS bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Dabei kann eine Verdunkelung der Reaktionslösung von rot nach tiefviolett beobachtet werden. Nach 16 h zeigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen den vollständigen und selektiven Umsatz zu Carbenkomplex **53**. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den unter 5.2.11 dargestellten.

5.2.14 SYNTHESE DES IRIDIUM-CARBENKOMPLEXES **55**

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.25 mmol) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ und 247 mg (0.50 mmol) Dianion **20-Li**₂ in 30 mL trockenem Toluol gelöst und die Lösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein dunkelrotes Reaktionsgemisch entsteht. Die Lösung wird von bei der Reaktion entstandenem LiCl mittels Filterkanüle entfernt und das Filtrat bis zur

Trockene im Vakuum eingengt. Der resultierende weinrote Feststoff wird abschließend mit *n*-Pentan (10 mL) gewaschen, wodurch Komplex **55** als dunkelroter Feststoff (278 mg, 0.40 mmol, 79%) isoliert werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.56$ (s, 15 H; CH_3), 6.87-6.91 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta,para}}$), 6.92-6.99 (m, 6 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta,para}}$), 7.88-7.92 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 8.15-8.22 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.77$ (s, 15 H; CH_3), 7.15-7.21 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 7.25-7.31 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.36-7.43 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$, $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.36-7.43 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.80-7.88 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.0$ (CH_3), 87.2 ($\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$), 107.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 39.6 \text{ Hz}$; PCS), 126.5 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 127.8 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.8 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.7 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 131.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.98 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 134.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 61.6 \text{ Hz}$; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 149.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.44 \text{ Hz}$; $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.2$ (CH_3), 87.9 ($\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$), 103.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 40.4$ Hz; PCS), 126.0 ($\text{CH}_{\text{SPH,ortho}}$), 128.2 ($\text{CH}_{\text{SPH,para}}$), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 130.4 ($\text{CH}_{\text{SPH,meta}}$), 131.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 132.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.03$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 134.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 61.6$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 147.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.36$ Hz; $\text{C}_{\text{SPH,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 76.1$.

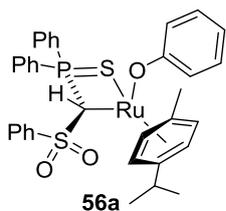
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 75.4$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Ir}$ (697.86 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	49.91	4.33	9.18
gefunden	50.28	4.43	8.90

5.2.15 O–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53

5.2.15.1 SYNTHESE VON 56a



43.5 mg (71.8 μmol) des Carbenkomplexes **53** und 6.80 mg (72.3 μmol) Phenol werden in 2 mL trockenem Toluol gelöst, wobei innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von tiefviolett nach rot beobachtet werden kann. Durch Belassen der Toluol-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Schutzgasatmosphäre kann nach zwei Tagen der Phenolatokomplex **56a**

in Form roter Kristalle (30.1 mg, 40.0 μmol , 61%) isoliert werden.

^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.19$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.02 (s, 3 H; CH_3), 2.68-2.82 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.95$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.24 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.47$ Hz, 1 H; PCS), 5.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.88$, 1 H; CH_{Cymol}), 5.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.57$, 2 H; CH_{Cymol}), 5.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.40$, 1 H; CH_{Cymol}), 6.61-6.88 (m, 11 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta,para}} + \text{CH}_{\text{SPH,ortho,meta,para}}$), 7.14-7.23 (m, 7 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}} + \text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.30-7.36 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

^1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.29$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.91$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (s, 3 H; CH_3), 2.69-2.82 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.99$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.84 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.41$ Hz, 1 H; PCS), 5.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.95$, 2 H; CH_{Cymol}), 5.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.80$, 1 H; CH_{Cymol}), 5.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.43$, 1 H; CH_{Cymol}), 6.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz, 3 H; $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 6.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.82$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPH,meta}}$), 6.94-7.01 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.05-7.27 (m, 10 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho,meta,para}} + \text{CH}_{\text{SPH,para}}$), 7.37-7.48 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}} + \text{CH}_{\text{SPH,para}}$).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.5$ (CH_3), 21.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 35.0$ Hz; PCHS), 31.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 81.1, 82.1, 84.3 (CH_{Cymol}), 92.7 (CCH_3), 103.1 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 113.3 ($\text{CH}_{\text{Phenol,ortho}}$), 121.1 ($\text{CH}_{\text{Phenol,para}}$), 125.7 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 126.6 ($\text{CH}_{\text{Phenol,meta}}$), 127.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.5 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 130.9 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 130.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 130.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 45.8$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 131.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.05$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 45.8$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 137.9 ($\text{C}_{\text{Phenol,ipso}}$), 145.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.28$ Hz; $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.9$ (CH_3), 21.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 45.4$ Hz; PCHS), 31.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 81.5, 82.2, 84.5 (CH_{Cymol}), 93.6 (CCH_3), 103.4 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 112.6 ($\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 120.8 ($\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 125.6 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 126.5 ($\text{CH}_{\text{Phenol,meta}}$), 128.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.11$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.35$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.0 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 130.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 130.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 79.1$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 131.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.08$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.3$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 132.0 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 132.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.03$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 138.4 ($\text{C}_{\text{Phenol,ipso}}$), 144.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.93$ Hz; $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

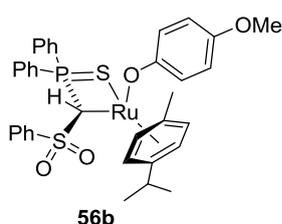
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 74.3$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 74.7$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{38.5}\text{H}_{39}\text{PS}_2\text{O}_3\text{Ru}$ ($745.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	62.00	5.27	8.60
gefunden	61.84	5.31	8.42

5.2.15.2 SYNTHESE VON **56b**



Eine violette Lösung aus 156 mg (25.8 μmol) Carbenkomplex **53** in 5 mL trockenem Toluol wird auf -30 °C gekühlt und 32.2 mg (25.9 μmol) *p*-Methoxyphenol werden hinzugefügt. Die resultierende intensiv rotgefärbte Lösung wird für drei Stunden zur Vervollständigung des Umsatzes bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether (3 mL) und *n*-Pentan (3 mL) gewaschen, wodurch Komplex **56b** als roter Feststoff (124.1 mg, 0.17 mmol, 66%) erhalten werden kann.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.52$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.91$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.84$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.35 (s, 3 H; CH_3), 3.06-3.16 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.88 (s,

EXPERIMENTELLER TEIL

3 H; OCH_3), 4.53 (d, $^2J_{PH} = 2.21$ Hz, 1 H; $PCHS$), 5.82 (d, $^3J_{HH} = 5.65$, 1 H; CH_{Cymol}), 5.88 (q, $^3J_{HH} = 5.46$ Hz, 2 H; CH_{Cymol}), 6.06 (d, $^3J_{HH} = 5.43$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.95 (t, $^3J_{HH} = 7.65$ Hz, 2 H; $CH_{SPH,meta}$), 6.97-7.14 (m, 6 H; $CH_{OPh} + CH_{SPH,ortho}$), 7.31-7.37 (m, 2 H; $CH_{PPH,ortho}$), 7.42-7.53 (m, 7 H; $CH_{PPH,meta,para} + CH_{SPH,para}$), 7.62-7.67 (m, 2 H; $CH_{PPH,ortho}$).

1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.29$ (d, $^3J_{HH} = 6.61$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.34 (d, $^3J_{HH} = 6.50$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 2.18 (s, 3 H; CH_3), 2.72-2.82 (sept, $^3J_{HH} = 6.78$ Hz, 1 H; $CH(CH_3)_2$), 3.65 (s, 3 H; OCH_3), 3.81 (d, $^2J_{PH} = 2.55$ Hz, 1 H; $PCHS$), 5.56 (d, $^3J_{HH} = 4.79$, 2 H; CH_{Cymol}), 5.80 (d, $^3J_{HH} = 5.35$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.89 (d, $^3J_{HH} = 4.80$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.17 (d, $^3J_{HH} = 8.35$ Hz, 2 H; CH_{OPh}), 6.38 (d, $^3J_{HH} = 8.53$ Hz, 2 H; CH_{OPh}), 6.94-7.01 (m, 2 H; $CH_{PPH,ortho}$), 7.07-7.15 (m, 3H; $CH_{SPH,meta} + CH_{SPH,para}$), 7.17-7.25 (m, 4 H; $CH_{PPH,para} + CH_{SPH,ortho}$), 7.37-7.49 (m, 6 H; $CH_{PPH,meta,ortho}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.5$ (CH_3), 21.4 ($CH(CH_3)_2$), 22.5 (d, $^1J_{PC} = 34.2$ Hz; $PCHS$), 31.3 ($CH(CH_3)_2$), 55.9 (OCH_3), 81.0, 82.0, 84.2, 84.5 (CH_{Cymol}), 92.9 (CCH_3), 103.0 ($CCH(CH_3)_2$), 114.4 (CH_{OPh}), 120.7(CH_{OPh}), 126.7 ($CH_{SPH,meta}$), 127.8 (d, $^3J_{PC} = 11.6$ Hz; $CH_{PPH,meta}$), 128.0 (d, $^3J_{PC} = 13.0$ Hz; $CH_{PPH,meta}$), 128.4 ($CH_{SPH,ortho}$), 130.4 (d, $^4J_{PC} = 2.88$ Hz; $CH_{PPH,para}$), 130.6 (d, $^2J_{PC} = 10.9$ Hz; $CH_{PPH,ortho}$), 130.95 ($CH_{SPH,para}$), 130.88 (d, $^1J_{PC} = 80.9$ Hz; $C_{PPH,ipso}$), 131.7 (d, $^4J_{PC} = 2.77$ Hz; $CH_{PPH,para}$), 133.0 (d, $^1J_{PC} = 57.8$ Hz; $C_{PPH,ipso}$), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 10.5$ Hz; $CH_{PPH,ortho}$), 145.4 (d, $^3J_{PC} = 1.29$ Hz; $C_{SPH,ipso}$), 149.7 ($C_{OPh,ipso}$), 164.4 ($COCH_3$).

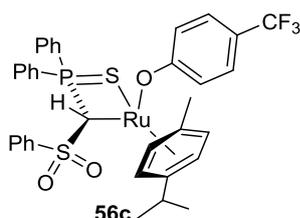
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.9$ (CH_3), 22.6 (d, $^1J_{PC} = 42.2$ Hz; $PCHS$), 23.9 ($CH(CH_3)_2$), 31.4 ($CH(CH_3)_2$), 56.3 (OCH_3), 81.4, 82.1, 83.7, 84.2 (CH_{Cymol}), 93.7 (CCH_3), 103.3 ($CCH(CH_3)_2$), 114.0 (CH_{OPh}), 120.4(CH_{OPh}), 126.5 ($CH_{SPH,meta}$), 128.1 (d, $^3J_{PC} = 1.41$ Hz; $CH_{PPH,meta}$), 128.3 (d, $^3J_{PC} = 2.72$ Hz; $CH_{PPH,meta}$), 129.0 ($CH_{SPH,ortho}$), 130.9 (d, $^4J_{PC} = 3.14$ Hz; $CH_{PPH,para}$), 130.5 (d, $^2J_{PC} = 10.9$ Hz; $CH_{PPH,ortho}$), 131.9 ($CH_{SPH,para}$), 129.9 (d, $^1J_{PC} = 60.2$ Hz; $C_{PPH,ipso}$), 132.5 (d, $^4J_{PC} = 3.07$ Hz; $CH_{PPH,para}$), 132.5 (d, $^1J_{PC} = 62.9$ Hz; $C_{PPH,ipso}$), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 10.6$ Hz; $CH_{PPH,ortho}$), 144.7 (d, $^3J_{PC} = 1.02$ Hz; $C_{SPH,ipso}$), 148.8 ($C_{OPh,ipso}$), 163.6 ($COCH_3$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 74.1$.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 74.4$.

Elementaranalyse für $C_{36}H_{37}PS_2O_4Ru$ (729.89 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	59.24	5.11	8.79
gefunden	59.12	5.19	8.58

5.2.15.3 SYNTHESE VON **56c**

60.5 mg (99.9 μmol) Komplex **53** werden in 5 mL trockenem Toluol gelöst und die violette Lösung wird mit 16.2 mg (99.9 μmol) *p*-(Trifluoromethyl)phenol bei Raumtemperatur versetzt. Dabei erfolgt sofort ein Farbumschlag nach dunkelrot. Im unmittelbaren Anschluss wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Schutzgasatmosphäre umkristallisiert. Dadurch kann Komplex **56c** als roter, kristalliner Feststoff (66.2 mg, 90.0 μmol , 89%) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.28$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.95$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.21 (s, 3 H; CH_3), 2.61-2.75 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.99$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.83 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.96$ Hz, 1 H; PCHS), 5.57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.98$, $^4J_{\text{HH}} = 1.17$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.31$, $^4J_{\text{HH}} = 1.07$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.77$, $^4J_{\text{HH}} = 1.18$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.00 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.64$, $^4J_{\text{HH}} = 1.10$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.24 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.89$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.58$ Hz, 2 H; CH_{OPh}), 6.93-7.01 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{SPh, meta}} + \text{CH}_{\text{OPh}}$), 7.05-7.14 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh, ortho}} + \text{CH}_{\text{PPh, meta}}$), 7.17-7.23 (m, 6 H; $\text{CH}_{\text{PPh, meta}} + \text{CH}_{\text{PPh, para}}$, $\text{CH}_{\text{SPh, ortho}}$), 7.37-7.49 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{PPh, ortho}} + \text{CH}_{\text{SPh, para}}$).

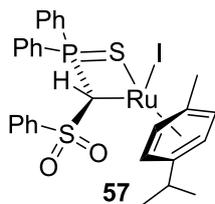
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.6$ (CH_3), 22.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 36.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 29.8$ Hz; PCHS), 81.6, 82.5, 83.4, 85.1 (CH_{Cymol}), 93.1 (CCH_3), 103.8 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 113.3 (d, $^2J_{\text{FC}} = 31.8$ Hz; CCF_3), 120.3 (CH_{OPh}), 125.5 (q, $^1J_{\text{FC}} = 3.79$ Hz; CF_3), 126.5 ($\text{CH}_{\text{SPh, meta}}$), 128.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.83$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, para}}$), 128.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.12$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, para}}$), 129.1 ($\text{CH}_{\text{SPh, ortho}}$), 130.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 79.0$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh, ipso}}$), 130.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, ortho}}$), 131.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.12$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, meta}}$), 131.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.8$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh, ipso}}$), 132.1 ($\text{CH}_{\text{SPh, para}}$), 132.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.07$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, meta}}$), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, ortho}}$), 144.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.17$ Hz; $\text{C}_{\text{SPh, ipso}}$), 172.8 ($\text{C}_{\text{OPh, ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 75.5$.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -59.8$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{PS}_2\text{O}_3\text{RuF}_3$ (767.87 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	56.31	4.46	8.35
gefunden	56.04	4.59	8.10

5.2.16 SYNTHESE VON **57** AUSGEHEND VON PHENOLATOKOMPLEX **56a**

30.0 mg (40.0 μmol) Phenolatokomplex **56a** werden in 0.6 mL trockenem C_6D_6 gelöst und die rote Lösung mit Methyljodid (ein Tropfen) versetzt. Der Reaktionsverlauf wird $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei sowohl die langsame Bildung einer neuen phosphorhaltigen Spezies als auch von Anisol (^1H -NMR) beobachtet werden kann. Nach zwei Tagen ist der Umsatz vollständig. Kristalle von **57** können aus der Reaktionslösung gewonnen werden (21 mg, 28.6 μmol , 72%).

^1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.85 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.99 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.27 (s, 3 H; CH_3), 2.99-3.13 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6.92 Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.46 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 5.68, 1H; PCHS), 5.54 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.06 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.99 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.60 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.07 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.22 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.74 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.71 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.03 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.86 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.83 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.90 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 7.23-7.51 (m, 14 H; $\text{CH}_{\text{SPh, ortho,meta}}$ + $\text{CH}_{\text{PPh, ortho,meta,para}}$), 7.55-7.61 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh, para}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 19.5 (CH_3), 21.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 24.5 Hz; PCHS), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 81.0, 84.2, 85.0, 85.4 (CH_{Cymol}), 95.6 (CCH_3), 106.3 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 126.9 ($\text{CH}_{\text{SPh, meta}}$), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 3.05 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, meta}}$), 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 3.58 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, meta}}$), 129.1 ($\text{CH}_{\text{SPh, ortho}}$), 131.07 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.7 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, ortho}}$), 131.08 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 140.2 Hz; $\text{C}_{\text{PPh, ipso}}$), 132.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.12 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, para}}$), 132.49 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 69.9 Hz; $\text{C}_{\text{PPh, ipso}}$), 132.51 ($\text{CH}_{\text{SPh, para}}$), 133.2 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.09 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh, para}}$), 134.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.8 Hz, $\text{CH}_{\text{PPh, ortho}}$), 144.2 ($\text{C}_{\text{SPh, ipso}}$).

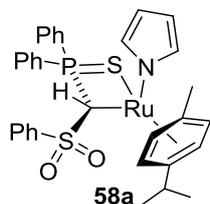
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 77.0.

Elementaranalyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{PS}_2\text{O}_2\text{RuI}$ (811.78 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	51.79	4.47	7.90
gefunden	51.22	4.11	7.95

5.2.17 N-H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX 53

5.2.17.1 SYNTHESE VON 58a



28.8 mg (47.5 μmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** werden in 2 mL trockenem Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Tropfen Pyrrol versetzt. Nach Rühren über Nacht findet ein Farbumschlag von tief violett nach gelb-orange statt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Zur weiteren Aufreinigung wird der ölige Rückstand 3 h bei 50 °C im Vakuum belassen, wodurch das Produkt **58a** analysenrein als dunkelgelber Feststoff (27.2 mg, 40.2 μmol , 85%) isoliert werden kann. Kristalle von **58a** können durch Kühlen einer gesättigten Diethylether-Lösung auf -30 °C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.92 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.90 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.05 (s, 3 H; CH_3), 2.55-2.68 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6.93 Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.98 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 5.13 Hz, 1H; PCHS), 5.42 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.97 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.22 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.48 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.89 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.06 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.65 (dd, überlagert mit Pyrrolsignal, 1 H; CH_{Cymol}), 5.653 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.83 Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 5.68 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.01 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.15 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.48 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.82 Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 6.79-6.87 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.02-7.09 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.14-7.32 (m, 9 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$ + $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$ + $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$ + $\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$ + $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.36-7.41 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 7.48-7.55 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$).

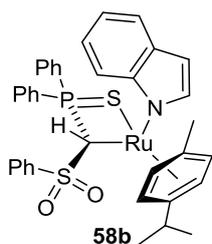
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.7 (CH_3), 22.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.16 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.24 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 26.6 Hz; PCHS), 81.1, 83.9, 85.7, 87.9 (CH_{Cymol}), 96.8 (CCH_3), 107.8 ($\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 126.7 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.6 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.0 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.2 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 129.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 56.3 Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 130.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.9 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 131.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 61.7 Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 131.22 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 131.3 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.10 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.1 ($\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$), 132.3 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 132.9 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.06 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.7 Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 144.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 0.92, $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 73.3.

Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{PS}_2\text{O}_2\text{RuN}$ (672.84 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	58.91	5.09	2.08	9.53
gefunden	58.86	5.22	2.13	9.24

5.2.17.2 SYNTHESE VON **58b**



40.0 mg (66.0 μmol) Ru-Carbenkomplex **53** werden in 0.7 mL trockenem Toluol gelöst und mit 7.73 mg (66.0 μmol) Indol versetzt, was zu einem raschen Farbumschlag von tiefviolett nach rot führt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsgemisches zeigen einen kompletten Umsatz zum Aktivierungsprodukt **58a**. Zur Aufreinigung und Isolierung von **58a** wird *n*-Pentan in die Reaktionslösung diffundiert, wodurch **58a** als a roter, kristalliner Feststoff gewonnen werden kann (34.2 mg, 47.2 μmol , 72%).

58a-cis:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.92 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.85 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.94 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.96 (s, 3 H; CH_3), 2.75-2.84 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6.87 Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.43 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 4.28 Hz, 1 H; PCHS), 5.64 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.74 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.76 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.70 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.76 (überlagert mit einem anderen Signal, 1 H; CH_{Cymol}), 5.80 (br, 1 H; CH_{Indol}), 5.89 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.65 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.41 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.56 Hz, 2 H; CH_{Indol}), 6.71-7.46 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.9 (CH_3), 21.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 37.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 29.2 Hz; PCHS), 31.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 81.6, 81.9, 85.2, 87.1 (CH_{Cymol}), 97.6 (CCH_3), 101.2 (CH_{Indol}), 108.0 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 115.0, 115.5, 117.9, 120.1 (CH_{Indol}), 126.4-143.0 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 127.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.9 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11.7 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.9 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 130.7 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.93 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.6 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.85 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.9 Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 144.5 ($\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 76.0.

58a-trans:

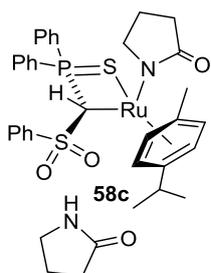
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.05 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.80 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31-1.32 (überlagert mit einem anderen Signal, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.99 (s, 3 H; CH_3), 2.43-2.52 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6.76 Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.00 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 4.66, 1H; PCHS), 5.49 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.02 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.54 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.32 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.93 (überlagert mit einem anderen Signal, 1 H; CH_{Cymol}), 5.98 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.78 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.51 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.96 Hz, 2 H; CH_{Indol}), 6.71-7.46 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.6 (CH_3), 22.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 26.6 Hz; PCHS), 81.7, 84.3, 85.2, 87.3 (CH_{Cymol}), 96.8 (CCH_3), 102.2 (CH_{Indol}), 106.9 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 115.5, 117.3, 117.9, 119.3 (CH_{Indol}), 126.4-143.0 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 144.3 ($\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 70.0.

Elementaranalyse für $C_{37}H_{37}PS_2O_2RuN$ ($723.91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	61.39	5.15	1.93	8.86
gefunden	61.20	5.13	2.01	8.47

5.2.17.3 SYNTHESE VON **58c**

Zu einer Lösung aus 40.0 mg (66.0 μmol) Carbenkomplex **53** in 2 mL trockenem Toluol werden 12.1 mg (14.2 μmol , Überschuss!) 2-Pyrrolidon gegeben (die Zugabe eines Überschusses an 2-Pyrrolidon ist essentiell zur Gewährleistung eines vollständigen Umsatzes). Nach Rühren über Nacht kann die Bildung einer orangefarbenen Reaktionslösung beobachtet werden. Das Lösemittel wird im Vakuum auf etwa die Hälfte des Volumens reduziert und die Lösung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ für ca. 5 h aufbewahrt. Innerhalb

dieser Zeit fällt Komplex **58c** als orangefarbener Feststoff (37.2 mg, 47.9 μmol , 73%) aus.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.49-0.58 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 1.06-1.11 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.95 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.92 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44-1.52 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 1.78-1.84 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 2.07-2.13 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,koordiniert}}$), 2.16 (s, 3 H; CH_3), 2.20-2.23 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,koordiniert}}$), 2.85-2.93 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6.90 Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.16-3.22 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 3.35 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.90 Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,koordiniert}}$), 3.34-3.38 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 5.45 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.97 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.58 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.89 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.98 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.65 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.72 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.59 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.70 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.71 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.80 (br, 1 H, $\text{NH}_{\text{Pyrrolidon,koordiniert}}$), 6.63 (s, PCHS), 6.89-6.93 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.11-7.15 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.17-7.22 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$ + $\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 7.34 (tt, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.16 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.50 Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.38-7.42 (m, 6 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$ + $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$ + $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.8 (CH_3), 21.3 ($\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 21.8 ($\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,koordiniert}}$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 31.0 Hz; PCHS), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.2 ($\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 31.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.7 ($\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,koordiniert}}$), 42.4 ($\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,aktiviert}}$), 58.8 ($\text{CH}_{\text{Pyrrolidon,koordiniert}}$), 81.4, 82.4, 83.7, 86.4 (CH_{Cymol}), 96.1 (CCH_3), 105.5 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 126.4 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 128.0 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11.7 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.8 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.8 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 130.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.9 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 130.8 ($^1J_{\text{PC}}$ konnte aufgrund von Überlagerungen nicht bestimmt werden; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 131.6 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 131.7 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.03 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.2 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.98 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 133.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 56.3 Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 133.1 (d,

EXPERIMENTELLER TEIL

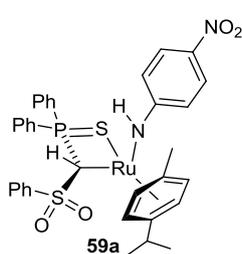
$^2J_{PC} = 10.8$ Hz, $CH_{PPh,ortho}$), 145.1 (d, $^3J_{PC} = 1.03$, $C_{SPh,ipso}$), 178.6 ($CO_{Pyrrolidon,aktiviert}$), 182.3 ($CO_{Pyrrolidon,koordiniert}$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 73.9$.

Elementaranalyse für $C_{37}H_{43}PS_2O_4N_2Ru$ (775.96 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	57.27	5.59	3.61	8.26
gefunden	56.72	5.61	3.97	7.87

5.2.17.4 SYNTHESE VON **59a**



35.3 mg (58.3 μ mol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** und 8.10 mg (58.3 μ mol) 4-Nitroanilin werden in 0.5 mL Dichlormethan gelöst. Es entsteht eine pinkfarbene Lösung, in die *n*-Pentan eindiffundiert wird, wodurch Komplex **59a** als intensiv pinkfarbener, kristalliner Feststoff (28.0 mg, 37.6 μ mol, 65%) isoliert werden kann.

59a-cis:

1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.32$ (dd, $^3J_{HH} = 6.56$ Hz, $^4J_{HH} = 0.54$ Hz, 6 H; $CH(CH_3)_2$), 2.25 (s, 3 H; CH_3), 2.81-2.91 (sept., $^3J_{HH} = 6.94$ Hz, 1 H; $CH(CH_3)_2$), 3.35 (d, $^2J_{PH} = 3.26$ Hz, 1H; $PCHS$), 3.37 (br, 1H; NH), 5.27 (br. d, $^3J_{HH} = 2.13$ Hz, 1 H; $CH_{NPh,ortho}$), 5.67 (d, $^3J_{HH} = 6.15$ Hz, 2 H; CH_{Cymol}), 5.74 (d, $^3J_{HH} = 5.86$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.81 (d, $^3J_{HH} = 6.46$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.30 (dd, $^3J_{HH} = 9.53$ Hz, $^4J_{HH} = 2.49$ Hz, 1 H; $CH_{NPh,ortho}$), 7.03-7.57 (m, $CH_{aromatisch}$), 7.69 (br d, $^3J_{HH} = 8.67$ Hz, 1 H; $CH_{NPh,meta}$), 7.91 (dd, $^3J_{HH} = 9.70$ Hz, $^4J_{HH} = 2.60$ Hz, 1 H; $CH_{NPh,meta}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.1$ (CH_3), 22.6 ($CH(CH_3)_2$), 22.9 (d, $^1J_{PC} = 14.2$ Hz; $PCHS$), 23.0 ($CH(CH_3)_2$), 31.4 ($CH(CH_3)_2$), 81.7, 83.1, 85.6, 87.2 (CH_{Cymol}), 97.0 (CCH_3), 107.7 ($C(CH(CH_3)_2)$), 113.3-133.4 ($CH_{aromatisch}$), 144.0 (d, $^3J_{PC} = 1.28$; $C_{SPh,ipso}$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 76.7$.

59a-trans:

1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.01$ (d, $^3J_{HH} = 6.80$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.13 (d, $^3J_{HH} = 6.95$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.93 (s, 3 H; CH_3), 2.52-2.62 (sept., $^3J_{HH} = 6.94$ Hz, 1 H; $CH(CH_3)_2$), 4.74 (d, $^2J_{PH} = 7.32$ Hz, 1 H; $PCHS$), 4.90 (d, $^3J_{HH} = 6.14$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.01 (d, $^3J_{HH} = 5.84$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.24 (d, $^3J_{HH} = 2.43$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.43 (d, $^3J_{HH} = 6.27$ Hz, 1 H;

EXPERIMENTELLER TEIL

CH_{Cymol} , 5.91 (br, 1 H; NH), 6.10 (dd, $^3J_{HH} = 9.42$ Hz, $^4J_{HH} = 2.50$ Hz, 1 H; $CH_{NPh,ortho}$), 6.58 (dd, $^3J_{HH} = 9.53$ Hz, $^4J_{HH} = 2.42$ Hz, 1 H; $CH_{NPh,ortho}$), 7.03-7.57 (m, $CH_{aromatisch}$), 7.65 (dd, $^3J_{HH} = 9.13$ Hz, $^4J_{HH} = 2.87$ Hz, 1 H; $CH_{NPh,meta}$), 7.96 (dd, $^3J_{HH} = 9.75$ Hz, $^4J_{HH} = 2.53$ Hz, 1 H; $CH_{NPh,meta}$).

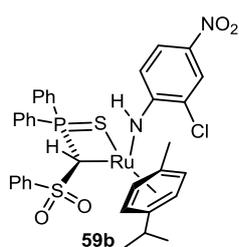
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): Aufgrund der schwachen Intensität und der Überlagerung der Signale mit dem *cis*-Isomer, können die Signale nicht eindeutig identifiziert und zugeordnet werden.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 80.1$.

Elementaranalyse für $C_{35}H_{35}PN_2O_4S_2Ru$ (743.88 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	56.51	4.74	3.77	8.62
gefunden	56.25	4.79	3.81	8.28

5.2.17.5 SYNTHESE VON **59b**



40.0 mg (66.0 μ mol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** werden in 1 mL trockenem Toluol gelöst und 11.4 mg (66.0 μ mol) 2-Chloro-4-nitroanilin bei Raumtemperatur zugegeben, gefolgt von einem sofortigen Farbumschlag von tiefviolett nach intensiv rot innerhalb weniger Minuten. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung kann **59b** als roter Feststoff (37.3 mg, 47.9 μ mol, 73%) isoliert werden.

59b-cis:

1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.29$ (d, $^3J_{HH} = 6.91$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.31 (d, $^3J_{HH} = 6.92$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 2.26 (s, 3 H; CH_3), 2.71-2.79 (sept., $^3J_{HH} = 6.88$ Hz, 1 H; $CH(CH_3)_2$), 3.37 (d, $^2J_{PH} = 3.16$, 1H; $PCHS$), 3.94 (br, 1 H; NH), 5.60 (d, $^3J_{HH} = 6.14$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.74 (d, $^3J_{HH} = 6.48$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.83 (d, $^3J_{HH} = 6.07$ Hz, 2 H; CH_{Cymol}), 6.62 (d, $^3J_{HH} = 9.46$ Hz, 1 H; CH_{Anilin}), 6.99-7.03 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$), 7.06-7.10 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$), 7.12-7.17 (m, 4 H; $CH_{PPh,meta} + CH_{SPh,ortho/meta}$), 7.19-7.24 (m, 4 H; $CH_{PPh,meta} + CH_{SPh,ortho/meta}$), 7.19-7.24 (m, 4 H; $CH_{PPh,meta} + CH_{SPh,ortho/meta}$), 7.34-7.42 (m, 2 H; $CH_{SPh,para} + CH_{PPh,para}$), 7.47-7.51 (m, 1 H; $CH_{PPh,para}$), 7.63 (d, $^3J_{HH} = 2.63$ Hz, 1 H; CH_{Anilin}), 7.86 (dd, $^3J_{HH} = 9.46$ Hz, $^4J_{HH} = 2.62$ Hz, 1 H; CH_{Anilin}).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.0$ (CH_3), 22.76 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.84 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.46 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.48 (d, Signal überlagert mit dem vorherigen, PCHS), 81.9, 86.2, 87.6 (CH_{Cymol}), 96.7 (CCH_3), 114.8 ($\text{CH}_{\text{Anilin}}$), 122.2 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 124.5 ($\text{CH}_{\text{Anilin}}$), 126.1 ($\text{CH}_{\text{SPH,ortho/meta}}$), 126.6 ($\text{CH}_{\text{Anilin}}$), 127.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 70.5$ Hz; $\text{C}_{\text{PPH,ipso}}$), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPH,meta}}$), 129.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPH,meta}}$), 129.4 ($\text{CH}_{\text{SPH,ortho/meta}}$), 129.9 (C-Cl), 130.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPH,ortho}}$), 131.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.1$ Hz; $\text{C}_{\text{PPH,ipso}}$), 132.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.02$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPH,para}}$), 132.5 ($\text{CH}_{\text{SPH,para}}$), 133.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.98$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPH,para}}$), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPH,ortho}}$), 144.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.11$, $\text{C}_{\text{SPH,ipso}}$), 161.0 (C- NO_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 76.6$.

59b-trans:

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.05$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.94$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.92 (s, 3 H; CH_3), 2.52-2.60 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.81$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.80 (d, $^2J_{\text{PH}} = 7.75$ Hz, 1 H; PCHS), 5.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.13$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.06$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.28$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.92$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.20 (br, 1 H; NH), 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.47$ Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{Anilin}}$), 6.99-7.94 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$).

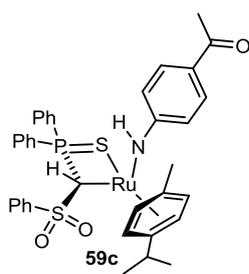
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.4$ (CH_3), 18.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 22.4$ Hz; PCHS), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; Signal der zweiten $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe überlagert mit dem des *cis*-Isomers), 31.0 (überlagert mit einem anderen Signal; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 82.9, 83.1, 84.5, 87.3 (CH_{Cymol}), 99.7–162.5 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 79.7$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{PRuS}_2$ (778.33 g·mol⁻¹):

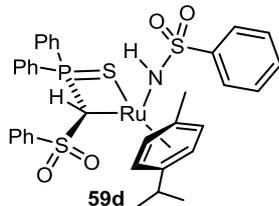
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	54.01	4.40	3.60	8.24
gefunden	53.45	4.40	3.93	7.89

5.2.17.6 SYNTHESE VON **59c**



30.0 mg (49.5 μmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** und 7.00 mg (51.8 μmol) 4'-Aminoacetophenon werden in 0.6 mL trockenem CD_2Cl_2 gelöst und die Probe für VT-NMR-Messungen verwendet. Aufgrund der starken Verschiebung des Gleichgewichts bei Raumtemperatur zugunsten des Carbenkomplexes **59c** konnte das Aktivierungsprodukt weder isoliert noch charakterisiert werden.

5.2.17.7 SYNTHESE VON **59d**



40.0 mg (66.0 μmol) Rutheniumkomplex **53** werden in 1 mL trockenem Toluol gelöst und mit 10.4 mg (66.0 μmol) Benzolsulfonamid versetzt. Nach wenigen Minuten fällt ein roter Feststoff aus der Reaktionslösung aus, welcher als Komplex **59d** (20.9 mg, 27.4 μmol , 42%) identifiziert werden kann. Produkt **59d** ist instabil in Lösung und zersetzt sich innerhalb von ca. 30 min unter Bildung des zweifach protonierten Liganden **20**, weshalb eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht erfolgen konnte. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren zeigen zwei Isomere von **59d**.

59d-cis:

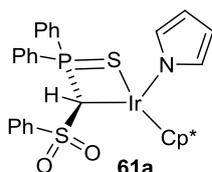
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.87 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.98 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (br, 1 H; NH), 2.24 (s, 3 H; CH_3), 2.88-2.98 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6.90 Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 5.12, 1 H; PCHS), 5.44 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.00 Hz, 2 H; CH_{Cymol}), 5.75 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.70 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.03 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.76 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.97-8.06 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$).
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = 71.9.

59d-trans:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.05 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.89 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.95 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.84 (s, 3 H; CH_3), 2.44-2.54 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6.97 Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.16 (br, 1 H; NH), 4.50 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 3.02 Hz, 1 H; PCHS), 4.75 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.75 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 4.91 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.24 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 4.96 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.98 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.22 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.82 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.99 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.97-8.06 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$).
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = 57.7.

Elementaranalyse für $C_{35}H_{36}NO_4PRuS_3$ (762.95 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	55.10	4.76	1.84	12.61
gefunden	54.52	4.76	1.95	12.28

5.2.18 N–H-BINDUNGS-AKTIVIERUNGEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX **55**5.2.18.1 SYNTHESE VON **61a**

Eine Lösung aus 32.0 mg (45.9 μ mol) Iridium-Carbenkomplex **55** werden in 4 mL trockenem Toluol gelöst und mit Pyrrol (0.10 mL) bei 0 °C versetzt, nach 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere vier Tage bei konstanter Temperatur gerührt. In diesem Zeitraum kann eine Aufhellung der Reaktionslösung von dunkel- nach hellrot beobachtet

werden. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der orangefarbene, ölige Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen. Verbindung **61a** wird aus einer konzentrierten Toluol-Lösung mit *n*-Pentan ausgefällt und kann in Form eines gelben Feststoffes (25.0 mg, 32.7 μ mol, 71%) isoliert werden.

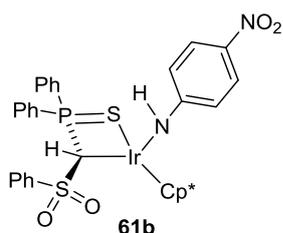
¹H-NMR (300.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.54 (s, 15 H; CH₃), 4.93 (d, ²J_{PH} = 9.54 Hz, 1 H; PCHS), 5.92 (t, ³J_{HH} = 1.80 Hz; 2 H; CH_{Pyrr}), 6.71 (t, ³J_{HH} = 1.80 Hz; 2 H; CH_{Pyrr}), 6.77-6.83 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}), 7.02-7.06 (m, 2 H; CH_{PPh,meta}), 7.19 (t, ³J_{HH} = 7.62 Hz, 2H; CH_{SPh,meta}), 7.24-7.29 (m, 1 H; CH_{PPh,para}), 7.34 (tt, ³J_{HH} = 7.48, ⁴J_{HH} = 1.11 Hz, 1 H; CH_{SPh,para}), 7.47 (m, 2 H; CH_{SPh,ortho}), 7.51-7.55 (m, 2 H; CH_{PPh,meta}), 7.65-7.70 (m, 1 H; CH_{PPh,para}), 7.94-7.99 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.21 (CH₃), 21.8 (d, ¹J_{PC} = 25.9 Hz; PCHS), 89.1 (C_{Cp,ipso}), 108.0(CH_{Pyrr}), 126.8 (CH_{SPh,ortho}), 128.4 (d, ³J_{PC} = 12.7 Hz; CH_{PPh,meta}), 128.7 (d, ³J_{PC} = 11.8 Hz; CH_{PPh,meta}), 129.1(CH_{Pyrr}), 129.3 (CH_{SPh,meta}), 130.0 (d, ²J_{PC} = 10.8 Hz; CH_{PPh,ortho}), 131.9 (d, ⁴J_{PC} = 3.15 Hz; CH_{PPh,para}), 132.3 (CH_{SPh,para}), 133.3 (d, ⁴J_{PC} = 3.15 Hz; CH_{PPh,para}), 134.3 (d, ²J_{PC} = 10.9 Hz; CH_{PPh,ortho}), 137.0 (d, ¹J_{PC} = 57.5 Hz; C_{PPh,ipso}), 144.1 (d, ³J_{PC} = 1.05 Hz; C_{SPh,ipso}). Das zweite C_{PPh,ipso}-Atom konnte aufgrund von Überlagerungen nicht detektiert werden.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 60.8.

Elementaranalyse für $C_{33}H_{35}NO_2PS_2Ir$:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	51.82	4.61	1.83	8.38
gefunden	50.28	4.40	1.15	8.74

5.2.18.2 SYNTHESE VON **61b**

In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen werden 26.2 mg (37.5 μ mol) Iridium-Carbenkomplex **55**, gelöst in 0.6 mL trockenem Toluol, vorgelegt und mit 5.21 mg (37.7 μ mol) 4-Nitroanilin versetzt. Der Reaktionsverlauf wird $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei innerhalb von 24 h nur wenig Umsatz beobachtet werden kann. Nach 3 d erfolgt eine Aufhellung der Reaktionslösung nach hellrot und der Umsatz ist vollständig ($^{31}P\{^1H\}$ -NMR). Durch Reduktion des Lösemittels auf ein Volumen von ca. 0.3 mL fällt das Produkt in Form eines roten, kristallinen Feststoffes (19.6 mg, 23.4 μ mol, 62%) aus der Lösung aus. VT-NMR-Studien zeigen, dass in Lösung sowohl das *cis*- als auch *trans*-Isomer vorliegen; außerdem findet in Lösung ein reversibler Reaktionsprozess statt, sodass neben den beiden Additionsprodukt-Isomeren ebenfalls Ir-Carbenkomplex **55** und „freies“ Nitroanilin vorliegen. Demnach ist aufgrund von Überlagerungen eine genaue Zuordnung der Signale sowohl im Falle des 1H - als auch des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht eindeutig möglich. Vereinzelt identifizierbare Signale werden im Folgenden aufgeführt.

61b-trans:

1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2 , 0 °C): δ = 1.56 (s, 15 H; CH_3), 4.58 (d, $^2J_{PH}$ = 4.08 Hz, 1 H; $PCHS$), 6.06 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.48, $^4J_{HH}$ = 1.71 Hz, 1 H; CH_{NPh}), 6.48 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.36, $^4J_{HH}$ = 2.67 Hz, 1 H; CH_{NPh}), 6.73 (s, 1 H; NH), 7.13-7.64 ($CH_{aromatisch}$), 7.76 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.30, $^4J_{HH}$ = 2.68 Hz, 1 H; CH_{NPh}), 7.92 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.57, $^4J_{HH}$ = 2.68 Hz, 1 H; CH_{NPh}).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 0 °C): δ = 72.1.

61b-cis:

1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2 , -20 °C): δ = 1.77 (s, 15 H; CH_3), 4.21 (d, $^2J_{PH}$ = 3.85 Hz, 1 H; $PCHS$), 4.34 (s, 1 H; NH), 5.26 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.40, $^4J_{HH}$ = 2.52 Hz, 1 H; CH_{NPh}), 6.09 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.38 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.00 Hz, 1 H; CH_{NPh}), 7.09-7.85 ($CH_{aromatisch}$). Zwei Protonen der Amido-

Phenylgruppe überlagern mit anderen Signalen im aromatischen Bereich und können demnach nicht detektiert werden.

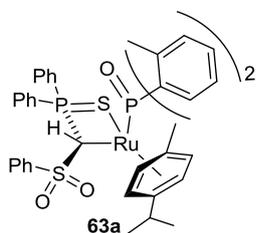
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 75.0$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}_2\text{Ir}$ (835.99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	50.29	4.34	3.35	6.91
gefunden	50.61	4.58	3.34	7.05

5.2.19 P–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT **53**

5.2.19.1 SYNTHESE VON **63a**



Eine Lösung aus 40.0 mg (66.1 μmol) Carbenkomplex **53** in 1 mL trockenem Toluol wird mit 15.2 mg (66.1 μmol) Bis(*ortho*-methylphenyl)phosphanoxid gelöst in 1 mL trockenem Toluol bei Raumtemperatur versetzt. Innerhalb einer Stunde färbt sich die anfangs violette Lösung langsam rot, nach drei Stunden Reaktionszeit ist der Umsatz zu Produkt **63a** vollständig [$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR]. Zur Aufreinigung wird *n*-Pentan in die gesättigte Lösung eindiffundiert, wobei die Bildung orangefarbener Kristalle von **63a** (49.8 mg, 59.6 μmol , 90%) beobachtet werden kann.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.03$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.96$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 3 H; CH_3 , Cymol), 2.37 (s, 3 H; CH_3), 2.51-2.59 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.83$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.70 (br. s, 3 H; CH_3), 5.01 (br, 1H; CH_{Cymol}), 5.17 (br, 1 H; CH_{Cymol}), 5.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.36$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.92$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.40 (br, 1 H; PCHS), 7.03-7.26 (m, 14 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,meta}} + \text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,para}} + \text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,ortho}} + \text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,meta}} + \text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,para}} + \text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.29-7.32 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ortho}}$), 7.65-7.69 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 7.72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.22$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 7.75-7.79 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,para}}$), 7.82-7.86 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ortho}}$), 8.22-8.26 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 16.7$ (CH_3 , Cymol), 20.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.16$ Hz; CH_3), 22.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.89$ Hz; CH_3), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 19.8$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 9.78$ Hz; PCHS), 30.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 80.7 (CH_{Cymol}), 86.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.33$ Hz; CH_{Cymol}), 90.8 (CH_{Cymol}), 94.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.91$ Hz; CH_{Cymol}), 95.7 (CCH_3), 115.3 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 124.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,meta}}$), 124.5 (br. d, $^3J_{\text{PC}} = 9.69$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,meta}}$), 127.05 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 127.1 (d,

EXPERIMENTELLER TEIL

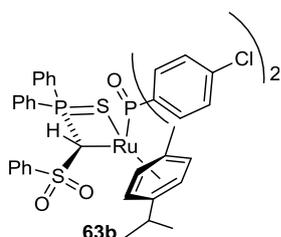
$^1J_{PC} = 75.4$ Hz; $C_{P(O)Ph,ipso}$, 128.36 ($CH_{SPh,para}$), 128.4 (d, $^4J_{PC} = 2.18$ Hz; $CH_{P(O)Ph,para}$), 128.5 (d, $^3J_{PC} = 11.0$ Hz; $CH_{P(S)Ph,meta}$), 129.0 (d, $^4J_{PC} = 2.17$ Hz; $CH_{P(O)Ph,para}$), 129.1 ($CH_{SPh,meta}$), 131.1 (d, $^3J_{PC} = 11.3$ Hz; $CH_{P(S)Ph,ortho}$), 131.7 (d, $^3J_{PC} = 7.15$ Hz; $CH_{P(O)Ph,meta}$), 132.0 (d, $^4J_{PC} = 3.09$ Hz; $CH_{P(S)Ph,para}$), 132.2 (d, $^2J_{PC} = 2.89$ Hz; $CH_{P(O)Ph,ortho}$), 133.4 (d, $^4J_{PC} = 3.04$ Hz; $CH_{P(S)Ph,para}$), 134.7 (d, $^3J_{PC} = 10.5$ Hz; $CH_{P(S)Ph,ortho}$), 134.8 (d, $^2J_{PC} = 21.5$ Hz; $CH_{P(O)Ph,ortho}$), 136.5 (d, $^1J_{PC} = 54.4$ Hz; $C_{P(S)Ph,ipso}$), 138.4 (CCH_3), 142.8 ($C_{SPh,ipso}$), 143.3 (d, $^1J_{PC} = 47.4$ Hz; $C_{P(S)Ph,ipso}$), 144.6 (CCH_3), 146.7 (d, $^1J_{PC} = 38.9$ Hz; $C_{P(O)Ph,ipso}$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 60.3$ (br; PO), 86.9 (br, PS).

Elementaranalyse für $C_{47}H_{49}P_2S_2O_3Ru$ (889.09 g·mol $^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	63.49	5.56	7.21
gefunden	63.88	5.65	7.17

5.2.19.2 SYNTHESE VON **63b**



30.0 mg (49.5 μ mol) Carbenkomplex **53** und 13.4 mg (49.5 μ mol) Bis(*p*-chlorphenyl)phosphanoxid werden in 0.6 mL trockenem C_6D_6 in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen gelöst. Nach 10 min kann ein Farbumschlag von violett nach gelb beobachtet werden, die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigt einen vollständigen Umsatz zu Produkt **63b**. Zur Isolierung wird

n-Pentan in die Lösung diffundiert, wodurch Komplex **63b** in Form orangefarbener Kristalle (27.0 mg, 32.8 μ mol, 66%) erhalten werden kann.

1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.99$ (d, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.11 (d, $^3J_{HH} = 6.82$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.65 (s, 3 H; CH_3), 2.34-2.42 (sept., $^3J_{HH} = 6.80$ Hz, 1 H; $CH(CH_3)_2$), 4.92 (d, $^3J_{HH} = 6.02$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.43 (dd, $^2J_{PH} = 14.0$, $^3J_{PH} = 5.01$ Hz, 1 H; PCHS), 5.01-5.03 (br, 1 H; CH_{Cymol}), 5.31 (d, $^3J_{HH} = 5.80$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.89 (d, $^3J_{HH} = 6.12$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.79-6.83 (m, 2 H; $CH_{P(S)Ph,meta}$), 7.03-7.06 (td, $^3J_{HH} = 7.80$ Hz, $^4J_{HH} = 2.78$, 2 H; $CH_{P(S)Ph,meta}$), 7.21-7.35 (m, 8 H; $CH_{SPh,ortho,para} + CH_{P(S)Ph,para} + CH_{P(O)Ph,ortho}$), 7.61 (t, $^3J_{HH} = 8.48$ Hz, 2 H; $CH_{SPh,meta}$), 7.66-7.72 (m, 4 H; $CH_{P(O)Ph,meta}$), 7.75-7.81 (m, 3 H; $CH_{P(S)Ph,ortho} + CH_{P(S)Ph,para}$), 8.33-8.38 (m, 2 H; $CH_{P(S)Ph,ortho}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 17.5$ (CH_3), 20.6 ($CH(CH_3)_2$), 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 26.7 (dd, $^1J_{PC} = 17.7$ Hz, $^2J_{PC} = 10.4$ Hz; PCHS), 30.9 ($CH(CH_3)_2$), 80.9 (CH_{Cymol}), 88.0 (d,

EXPERIMENTELLER TEIL

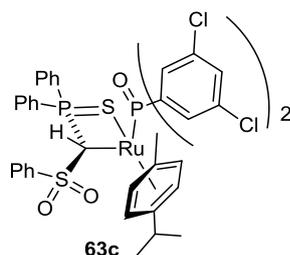
$^2J_{PC} = 10.0$ Hz; CH_{Cymol}), 91.6 (CH_{Cymol}), 94.3 (d, $^2J_{PC} = 2.89$ Hz; CH_{Cymol}), 96.6 (CCH_3), 115.6 ($CCH(CH_3)_2$), 126.9 ($CH_{SPH,ortho}$), 127.1 (CCl), 127.7 (CCl), 127.77 ($CH_{SPH,para}$), 127.8 (d, $^2J_{PC} = 9.89$ Hz; $CH_{P(O)Ph,ortho}$), 128.6 (d, $^3J_{PC} = 11.7$ Hz; $CH_{P(S)Ph,meta}$), 128.7 (d, $^3J_{PC} = 12.8$ Hz; $CH_{P(O)Ph,meta}$), 129.1 ($CH_{SPH,meta}$), 130.6 (d, $^3J_{PC} = 11.3$ Hz; $CH_{P(S)Ph,meta}$), 132.2 (d, $^4J_{PC} = 2.89$ Hz; $CH_{P(S)Ph,para}$), 133.2 (d, $^2J_{PC} = 10.8$ Hz; $CH_{P(S)Ph,ortho}$), 133.5 (d, $^4J_{PC} = 2.88$ Hz; $CH_{P(S)Ph,para}$), 134.0 (d, $^2J_{PC} = 10.7$ Hz; $CH_{P(S)Ph,ortho}$), 134.7 (d, $^1J_{PC} = 48.3$ Hz; $C_{P(S)Ph,ipso}$), 136.5 (d, $^1J_{PC} = 52.5$ Hz; $C_{P(S)Ph,ipso}$), 143.9 ($C_{SPH,ipso}$), 144.9 (d, $^1J_{PC} = 44.6$ Hz; $C_{P(O)Ph,ipso}$), 146.8 (d, $^1J_{PC} = 41.1$ Hz; $C_{P(O)Ph,ipso}$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 57.3$ (d, $^3J_{PP} = 20.5$ Hz; PO), 71.0 (d, $^3J_{PP} = 20.6$ Hz; PS).

Elementaranalyse für $C_{41}H_{38}P_2S_2O_3RuCl_2$ (876.84 $g \cdot mol^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	56.16	4.37	7.31
gefunden	54.31	4.25	6.90

5.2.19.3 SYNTHESE VON **63c**



40.0 mg (66.0 μmol) Komplex **53** werden in 1 mL trockenem Toluol gelöst und mit 22.4 mg (65.9 μmol) Bis(3,5-dichlorphenyl)phosphanoxyd bei Raumtemperatur versetzt. Nach Rühren über Nacht entsteht eine orangefarbene Lösung. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 4 mL) gewaschen, wodurch das gewünschte Produkt **63c** als dunkelgelber Feststoff isoliert werden kann. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung kann **63c** als kristallines, orangefarbenes Material (48.0 mg, 50.8 μmol , 77%) gewonnen werden.

1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.06$ (d, $^3J_{HH} = 6.99$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.17 (d, $^3J_{HH} = 6.77$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.65 (s, 3 H; CH_3), 2.42-2.52 (sept., $^3J_{HH} = 6.89$ Hz, 1 H; $CH(CH_3)_2$), 4.83 (dd, $^2J_{PH} = 13.2$, $^3J_{PH} = 5.52$ Hz, 1 H; $PCHS$), 4.89 (d, $^3J_{HH} = 5.97$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.03 (br, 1 H; CH_{Cymol}), 5.34 (br, 1 H; CH_{Cymol} ; Signal überlagert mit CD_2Cl_2 -Signal), 6.02 (d, $^3J_{HH} = 5.64$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.66 (m, $CH_{arom.}$), 7.01-7.06 (m, 2 H; $CH_{arom.}$), 7.22-7.28 (m, 4 H; $CH_{arom.}$), 7.32-7.37 (m, 2 H; $CH_{arom.}$), 7.58 (d, $^3J_{HH} = 8.02$ Hz, 2 H; $CH_{arom.}$), 7.65-7.70 (m, 4 H; $CH_{arom.}$), 7.75-7.78 (m, 3 H; $CH_{arom.}$), 8.28-8.33 (m, 2 H; $CH_{P(S)Ph,ortho}$).

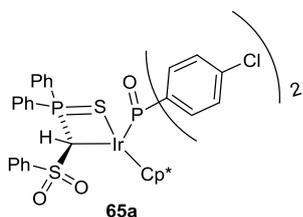
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 58.6$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 20.6$ Hz; PO), 72.8 (d, $^3J_{\text{PP}} = 20.8$ Hz; PS).

Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{RuCl}_4$ (945.73 g·mol $^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	52.07	3.84	6.78
gefunden	51.91	4.20	5.64

5.2.20 P–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT **55**

5.2.20.1 SYNTHESE VON **65a**



30.0 mg (43.0 μmol) Iridium-Carbenkomplex **55** werden in 0.5 mL trockenem C_6D_6 gelöst und mit 11.7 mg (43.0 μmol) Bis(*para*-chlorphenyl)phosphanoxid versetzt. Nach drei Tagen kann eine Verfärbung von dunkelrot nach orange beobachtet werden und die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigt den

Umsatz von Carbenkomplex **55** zu der neuen Verbindung **65a**. Durch Diffusion von *n*-Pentan in die gesättigte C_6D_6 -Lösung kann Verbindung **65a** in Form gelber Kristalle (32.2 mg, 29.6 μmol , 69%) isoliert werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.49$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.27$ Hz, 15 H; CH_3), 5.58 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 14.6$, $^3J_{\text{PH}} = 3.82$ Hz, 1 H; PCHS), 6.14 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ortho}}$), 6.93 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.90$, 2.77 Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,meta}}$), 7.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.87$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,meta}}$), 7.24-7.27 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,para}}$), 7.31-7.33 (m, 5 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,ortho}} + \text{CH}_{\text{SPh,meta}} + \text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ortho}}$), 7.59 (d, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 7.62-7.69 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,meta}}$), 7.73-7.77 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,para}}$), 7.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.80$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 8.28-8.32 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,ortho}}$).

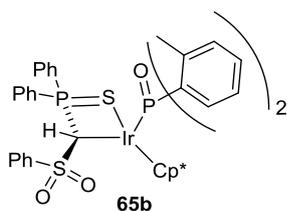
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.62$ (CH_3), 10.6 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 19.1$, $^2J_{\text{PC}} = 4.35$ Hz; PCHS), 95.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.57$ Hz; $\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$), 126.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 75.3$ Hz; $\text{C}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,ipso}}$), 127.0 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 127.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,meta}}$), 127.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.46$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,meta}}$), 128.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 24.5$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ortho}}$), 128.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 24.3$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ortho}}$), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.9$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,meta}}$), 128.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,meta}}$), 129.2 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 130.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 132.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.99$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,para}}$), 132.7 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 133.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.08$ Hz; $\text{CH}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,para}}$), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 134.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.48$ Hz; C-Cl), 135.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.76$ Hz; C-Cl), 139.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 49.7$ Hz; $\text{C}_{\text{P}(\text{S})\text{Ph,ipso}}$), 143.0 ($\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$), 143.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 42.8$ Hz; $\text{C}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ipso}}$), 143.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 39.3$ Hz; $\text{C}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 37.3$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 16.5$ Hz; PO), 66.9 (d, $^3J_{\text{PP}} = 16.2$ Hz; PS).

Elementaranalyse für $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Ir}$ (1086.12 g·mol $^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	55.29	4.45	5.90
gefunden	55.55	4.49	5.53

5.2.20.2 SYNTHESE VON **65b**



21.1 mg (30.2 μmol) Iridium-Carbenkomplex **55** werden in 4 mL trockenem Toluol gelöst und mit 6.96 mg (30.2 μmol) Bis(*ortho*-methylphenyl)phosphanoxid versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur kann innerhalb von zwei Tagen eine leichte Aufhellung der anfangs dunkelroten Reaktionslösung beobachtet werden, nach fünf Tagen ist ein konstant anhaltender Farbumschlag nach hellorange zu sehen. Das Lösemittel wird im Vakuum auf etwa die Hälfte des Volumens reduziert und das Produkt **65b** mittels Diffusion von *n*-Pentan in die gesättigte Toluol-Lösung kristallisiert. Dadurch kann Komplex **65b** in Form orangefarbener Kristalle (25 mg, 26.9 μmol , 89%) isoliert werden.

65b-cis:

^1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2 , -90 °C): $\delta = 1.48$ (s, 15 H; $\text{Cp}(\text{CH}_3)_5$), 2.17 (s, 3 H; CH_3), 2.98 (s, 3 H; CH_3), 4.93 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 3.23$ Hz, 1 H; PCHS), 5.43 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.95$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,ortho}}$), 6.93 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.47$, 1.83 Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{P}(\text{O})\text{Ph,meta}}$). Aufgrund der Signalüberlagerung mit dem weiteren Isomer **65b'** können die Protonen im aromatischen Bereich nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , -90 °C): $\delta = 62.5$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 20.6$ Hz; PO), 64.1 (d, $^3J_{\text{PP}} = 20.5$ Hz; PS).

65b':

^1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2 , -90 °C): $\delta = 1.28$ (s, 15 H; $\text{Cp}(\text{CH}_3)_5$), 2.34 (s, 3 H; CH_3), 2.89 (s, 3 H; CH_3), 6.37 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 10.7$, $^3J_{\text{PH}} = 8.29$ Hz, 1 H; PCHS). Aufgrund der Signalüberlagerung mit dem anderen Isomer können die Protonen im aromatischen Bereich nicht eindeutig zugeordnet werden.

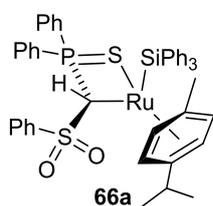
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , $-90\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 53.6$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 12.3$ Hz; *PO*), 72.3 (d, $^3J_{\text{PP}} = 12.3$ Hz; *PS*).

Elementaranalyse für $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{Ir}$ (928.11 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	55.65	4.88	6.91
gefunden	55.38	4.96	6.80

5.2.21 Si-H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT RUTHENIUM-CARBENKOMPLEX **53**

5.2.21.1 SYNTHESE VON **66a**



Eine Lösung aus 50.1 mg (82.7 μmol) Komplex **53** in 10 mL trockenem Toluol wird mit 21.7 mg (82.7 μmol) Triphenylsilan bei Raumtemperatur versetzt. Nach Rühren für 17 h verfärbt sich die anfangs violette Lösung gelb-orange. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (15 mL) gewaschen, wodurch das Produkt **66a** als gelber

Feststoff (61.7 mg, 71.2 μmol , 86%) gewonnen werden kann. Kristalle von **66a** können durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.97$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.81 (s, 3 H; CH_3), 2.33 - 2.41 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.06 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.0$ Hz, 1H; *PCHS*), 4.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.61$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 4.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.23$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.65$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.25$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.05 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.60$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,meta}}$), 6.68 - 6.71 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.81$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.71$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,meta}}$), 6.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.82$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 7.03 - 7.06 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.92$ Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,para}}$), 7.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.35$ Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.51$ Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,para}}$), 7.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,para}}$), 7.30 - 7.34 (m, 10 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}} + \text{CH}_{\text{PPh,meta,para}} + \text{CH}_{\text{SiPh,meta}}$), 7.67 - 7.71 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.61$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.17$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.80 - 7.82 (m, 6 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,ortho}}$), 8.56 - 8.60 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.1$ (CH_3), 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 16.4$ Hz; *PCHS*), 31.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 79.7 , 90.1 , 90.7 , 93.5 (CH_{Cymol}), 92.6 (CCH_3), 109.9 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 126.7 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 127.2 ($\text{CH}_{\text{SiPh,meta}}$), 127.3 ($\text{CH}_{\text{SiPh,meta}}$), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.77 ($\text{CH}_{\text{SiPh,para}}$), 128.79 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.1 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 130.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 131.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.92$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 131.9

EXPERIMENTELLER TEIL

($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 136.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 103.7$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 137.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 138.0$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 133.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.02$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 133.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 138.0 ($\text{CH}_{\text{SiPh,ortho}}$), 144.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.06$, $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$), 146.5 ($\text{C}_{\text{SiPh,ipso}}$).

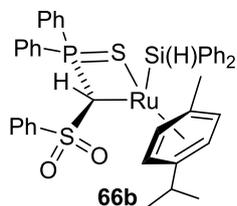
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 41.3$.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.9$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 11.3$ Hz).

Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{PS}_2\text{O}_2\text{RuSi}$ (866.17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	65.17	5.24	7.40
gefunden	65.22	5.38	7.01

5.2.21.2 SYNTHESE VON **66b**



20.0 mg (33.0 μmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** werden in 2 mL trockenem Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 7.90 mg (42.9 μmol , 8.00 μL , $\rho = 0.993$ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) Diphenylsilan versetzt. Nach 10 min findet ein Farbumschlag von violett nach orange statt; die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung bestätigt einen vollständigen Umsatz zu einer neuen Verbindung. Zur Aufreinigung wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen, wodurch Komplex **66b** als orangefarbener Feststoff (20.1 mg, 25.5 μmol , 77%) isoliert werden kann.

^1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.09$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.84$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.78 (s, 3 H; CH_3), 2.56-2.65 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.86 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, 1 H; PCHS), 4.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.71$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.16$ Hz, 2 H; CH_{Cymol}), 5.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.59$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.73 (s, 1 H; SiH), 6.14-6.22 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 6.76-6.83 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,meta}}$), 7.02-7.16 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,meta,para}}$), 7.19-7.34 (m, 8 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}} + \text{CH}_{\text{PPh,meta,para}}$), 7.16-7.39 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 7.59-7.75 (m, 5 H; $\text{CH}_{\text{SiPh,ortho}} + \text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 8.33-8.41 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 17.9$ (CH_3), 20.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14.4$ Hz; PCHS), 30.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 78.1, 84.9, 90.0, 94.1 (CH_{Cymol}), 98.6 (CCH_3), 109.4 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 126.7 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 127.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.47$ Hz; $\text{CH}_{\text{SiPh,meta}}$), 127.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.49$ Hz; $\text{CH}_{\text{SiPh,ortho}}$), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.68$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.9 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 129.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 79.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ipso}}$), 129.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 131.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.94$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.0 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 133.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.02$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 133.7 (d,

EXPERIMENTELLER TEIL

$^2J_{PC} = 10.8$ Hz; $CH_{PPh,ortho}$, 136.3 ($CH_{SiPh,para}$), 137.0 (d, $^1J_{PC} = 47.1$ Hz; $C_{PPh,ipso}$), 137.1 ($CH_{SiPh,para}$), 133.1 (d, $^4J_{PC} = 3.02$ Hz; $CH_{PPh,para}$), 133.3 (d, $^2J_{PC} = 10.8$ Hz, $CH_{PPh,ortho}$), 138.0 ($CH_{SiPh,ortho}$), 144.1 ($C_{SiPh,ipso}$), 144.2 ($C_{SiPh,ipso}$), 146.1 ($C_{SPh,ipso}$).

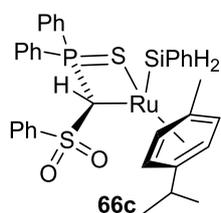
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 50.1$.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.1$ (d, $^3J_{SiP} = 9.20$ Hz).

Elementaranalyse für $C_{41}H_{41}PS_2O_2RuSi$ (790.07 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	62.33	5.23	8.12
gefunden	62.81	5.39	8.12

5.2.21.3 SYNTHESE VON **66c**



In einem *J. Young*-NMR-Rohr werden 30.0 mg (49.5 μ mol) Komplex **53** in 0.7 mL trockenem Toluol gelöst und 5.75 mg (53.1 μ mol, 6.00 μ L, $\rho = 0.878$ g·mol⁻¹) Phenylsilan zugegeben (sobald ein Farbumschlag von violett nach orange eintritt, kann die Zugabe beendet werden). Schon wenige Minuten nach der Zugabe zeigt das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung einen vollständigen Umsatz zur neuen Verbindung **66c**. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der pulverige Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 1 mL) gewaschen, wodurch das Produkt **66c** als orangefarbener Feststoff (27.8 mg, 38.9 μ mol, 79%) isoliert werden kann.

1H -NMR (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.11$ (d, $^3J_{HH} = 6.87$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.18 (d, $^3J_{HH} = 6.91$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.92 (s, 3 H; CH_3), 2.61-2.75 (sept., $^3J_{HH} = 6.89$ Hz, 1 H; $CH(CH_3)_2$), 3.74 (d, $^2J_{PH} = 9.40$ Hz, 1H; $PCHS$), 4.39 (d, $J_{AB} = 5.06$ Hz, 1 H; SiH), 4.80 (d, $J_{AB} = 5.31$ Hz, 1 H; SiH), 4.83 (dd, $^3J_{HH} = 5.88$ Hz, $^4J_{HH} = 1.30$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 4.91 (dd, $^3J_{HH} = 5.75$ Hz, $^4J_{HH} = 1.36$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.43 (dd, $^3J_{HH} = 5.90$ Hz, $^4J_{HH} = 1.33$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.65 (dd, $^3J_{HH} = 5.77$ Hz, $^4J_{HH} = 1.33$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.92-6.99 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$), 7.13-7.42 (m, 10 H; $CH_{PPh,meta,para} + CH_{SiPh,ortho,meta}$), 7.50-7.56 (m, 3 H; $CH_{SPh,meta,para}$), 7.57-7.62 (m, 2 H; $CH_{SPh,ortho}$), 7.65-7.72 (m, 1 H; $CH_{SiPh,para}$), 7.96-8.05 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.2$ (CH_3), 21.4 ($CH(CH_3)_2$), 23.6 (d, $^1J_{PC} = 17.2$ Hz; $PCHS$), 30.9 ($CH(CH_3)_2$), 77.9, 82.9, 89.3, 93.5 (CH_{Cymol}), 100.6 (CCH_3), 109.3 ($CCH(CH_3)_2$), 126.9 ($CH_{SPh,meta}$), 127.5 ($CH_{SiPh,meta}$), 127.7 ($CH_{SiPh,ortho}$), 128.4 (d, $^3J_{PC} = 12.4$ Hz; $CH_{PPh,meta}$), 128.6 (d, $^3J_{PC} = 11.6$ Hz; $CH_{PPh,meta}$), 129.1 ($CH_{SPh,ortho}$), 129.2 (d, $^1J_{PC} = 79.8$ Hz; $CH_{PPh,ipso}$), 130.2 (d, $^2J_{PC} = 10.9$ Hz; $CH_{PPh,ortho}$), 132.0 (d, $^4J_{PC} = 3.17$ Hz; $CH_{PPh,para}$), 132.3 ($CH_{SPh,para}$),

EXPERIMENTELLER TEIL

133.2 (d, $^4J_{PC} = 3.25$ Hz; $CH_{PPh,para}$), 133.8 (d, $^2J_{PC} = 10.8$ Hz; $CH_{PPh,ortho}$), 135.9 (d, $^1J_{PC} = 53.8$ Hz; $C_{PPh,ipso}$), 136.0 ($CH_{SiPh,para}$), 143.7 ($C_{SiPh,ipso}$), 144.6 ($C_{SPh,ipso}$).

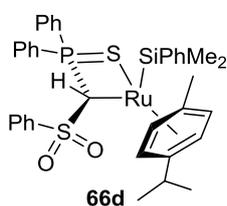
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 65.2$.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.99$ (d, $^3J_{SiP} = 7.68$ Hz).

Elementaranalyse für $C_{35}H_{37}PS_2O_2RuSi$ (713.97 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	58.88	5.22	8.98
gefunden	58.90	5.40	8.91

5.2.21.4 SYNTHESE VON **66d**



70.6 mg (0.12 mmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** werden in 2 mL trockenem Toluol gelöst und mit 19.1 mg (0.14 mmol, 0.02 mL, $\rho = 0.889$ g·mL⁻¹) Dimethylphenylsilan bei Raumtemperatur versetzt. Bereits nach wenigen Minuten erfolgt ein Farbumschlag von violett nach orange und das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestätigt die

selektive und vollständige Umsetzung zu **66d**. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand so oft mit *n*-Pentan gewaschen, bis aus dem Öl ein gelber Feststoff wird (4 x mit je 10 mL Pentan). (Trotz der Stabilität von **66d** gegenüber Luft und Feuchtigkeit im Festkörper, kann bei Durchführung des Aufreinigungsprozesses unter Schutzgasatmosphäre das Produkt schneller und in einer besseren Ausbeute isoliert werden, als wenn keine Inertgasbedingungen eingehalten werden!) Dadurch kann **66d** in Form eines gelben, analysenreinen Feststoffs isoliert werden (55.4 mg, 7.47 μ mol, 62%)

1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.65$ (s, 3 H; $Si(CH_3)_2$), 0.75 (s, 3 H; $Si(CH_3)_2$), 0.96 (d, $^3J_{HH} = 6.83$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.03 (d, $^3J_{HH} = 6.97$ Hz, 3 H; $CH(CH_3)_2$), 1.94 (s, 3 H; CH_3), 2.28-2.36 (sept., $^3J_{HH} = 6.92$ Hz, 1 H; $CH(CH_3)_2$), 3.87 (d, $^2J_{PH} = 13.1$ Hz, 1H; $PCHS$), 4.66 (dd, $^3J_{HH} = 5.49$ Hz, $^4J_{HH} = 1.05$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 4.68 (d, $^3J_{HH} = 6.17$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.36 (d, $^3J_{HH} = 5.98$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.75 (dd, $^3J_{HH} = 6.17$ Hz, $^4J_{HH} = 0.87$, 1 H; CH_{Cymene}), 6.12-6.22 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$), 6.78-6.82 (m, 2 H; $CH_{PPh,meta}$), 7.03 (t, $^3J_{HH} = 7.41$ Hz, 2 H; $CH_{Ph,meta}$), 7.10-7.14 (m, 1 H; $CH_{PPh,para}$), 7.18 (t, $^3J_{HH} = 7.45$ Hz; $CH_{Ph,para}$), 7.31-7.37 (m, 3 H; $CH_{Ph,meta} + CH_{Ph,para}$), 7.47 (dd, $^3J_{HH} = 8.45$ Hz, $^4J_{HH} = 1.24$ Hz, 2 H; $CH_{Ph,ortho}$), 7.64-7.68 (m, 2 H; $CH_{PPh,meta}$), 7.72-7.76 (m, 3 H; $CH_{PPh,para} + CH_{Ph,ortho}$), 8.48-8.52 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.12, 6.14$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 18.6 (CH_3), 20.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 16.9$ Hz; PCHS), 31.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 75.3 (CH_{Cymol}), 88.0 (CCH_3), 91.3, 91.6, 92.1 (CH_{Cymol}), 109.8 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 126.6 ($\text{CH}_{\text{Ph,ortho}}$), 126.9 ($\text{CH}_{\text{Ph,meta/para}}$), 127.2 ($\text{CH}_{\text{Ph,meta/para}}$), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.9 ($\text{CH}_{\text{Ph,meta}}$), 129.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 130.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 84.3$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ipso}}$), 131.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.95$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 131.9 ($\text{CH}_{\text{Ph,para}}$), 132.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.06$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 133.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 135.6 ($\text{CH}_{\text{Ph,ortho}}$), 137.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 43.1$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 144.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.76$ Hz; $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$), 150.4 ($\text{C}_{\text{SiPh,ipso}}$).

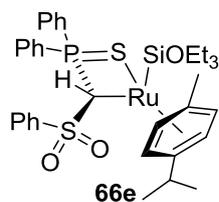
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 39.4$.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19.4$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 10.9$ Hz).

Elementaranalyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{PS}_2\text{RuSi}$ (742.03 g·mol $^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	59.89	5.57	8.64
gefunden	59.55	5.72	8.63

5.2.21.5 SYNTHESE VON **66e**



In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen werden 69.1 mg (0.11 mmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** in 5 mL Toluol gelöst und mit 21.4 mg (0.13 mmol, 0.02 mL, $\rho = 0.89$ g·mL $^{-1}$) Triethoxysilan versetzt. Innerhalb weniger Minuten kann ein Farbumschlag von violett nach orange beobachtet werden. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigt einen vollständigen Umsatz. Zur Isolierung wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand für einen Tag im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) belassen. Dabei fällt **66e** in Form eines orangefarbenen Öls an. Durch Waschen mit *n*-Pentan kann **66e** in Form eines orangefarbenen Feststoffes (30.9 mg, 0.04 mmol, 36%) isoliert werden. Das Produkt zeigt eine im Vergleich zu den anderen Silylkomplexen bessere Löslichkeit und löst sich sogar nahezu vollständig in *n*-Pentan. Daher führt der Aufreinigungsprozess von **66e** zu einem immensen Ausbeuteverlust.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.107$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.99$ Hz, 9 H; OCH_2CH_3), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.86$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.88 (s, 3 H; CH_3), 2.71-2.79 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.69-3.77 (m, 6 H; OCH_2CH_3), 4.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.73$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.40$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.09 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, 1 H; PCHS), 5.26 (dd,

EXPERIMENTELLER TEIL

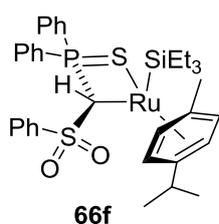
$^3J_{\text{HH}} = 6.03 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.25 \text{ Hz}$, 1 H; CH_{Cymol}), 5.52 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.01 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.33 \text{ Hz}$, 1 H; CH_{Cymol}), 5.65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.74 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.21$, 1 H; CH_{Cymol}), 7.17-7.19 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.35 \text{ Hz}$, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 7.32-7.36 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.83-7.42 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.45 \text{ Hz}$, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 7.68-7.72 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 8.17-8.22 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.4$ (CH_3), 18.7 (OCH_2CH_3), 19.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 16.3 \text{ Hz}$; PCHS), 21.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 57.8 (OCH_2CH_3), 76.6 (CH_{Cymol}), 88.8, 89.76, 89.78 (CH_{Cymol}), 97.2 (CCH_3), 113.3 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 126.7 (CH_{SPh}), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.8 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.84 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.0 (CH_{SPh}), 129.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 74.1 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,ipso}}$), 130.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.0 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 131.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.99 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.1 (CH_{SPh}), 133.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.04 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.6 \text{ Hz}$; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 137.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 50.9 \text{ Hz}$; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 145.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.14 \text{ Hz}$; $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 60.9$.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.44$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 8.63 \text{ Hz}$).

5.2.21.6 SYNTHESE VON **66f**



Es werden 30.0 mg (49.5 μmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** in 5 mL Toluol gelöst und mit 7.91 mg (68.0 μmol , 0.01 mL, $\rho = 0.73 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) Triethylsilan tropfenweise versetzt. Nach 15 min kann ein Farbumschlag von violett nach orange beobachtet werden. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigt einen vollständigen Umsatz zum Produkt **66f**. Dieses kann nicht isoliert werden, da das Aktivierungsprodukt nicht vom überschüssigen Triethylsilan abgetrennt werden kann. Zusätzlich handelt es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Produkt **66f** und Edukt **53**, so dass das Entfernen des überschüssigen Et_3SiH stets zur Rückbildung des Carbenkomplexes führt.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.18$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.91 \text{ Hz}$, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.89 \text{ Hz}$, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.27 (s, 3 H; CH_3), 2.83-2.91 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.94 \text{ Hz}$, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.10 (d, $^2J_{\text{PH}} = 1.57 \text{ Hz}$, 1 H; PCHS), 5.59 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.89$, 1.24 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.98 \text{ Hz}$, 1.18 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.70 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.77$, 1.28 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.84 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.97$, 1.22 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.77-6.85 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 6.97-7.30 (m, 8 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta,para}} + \text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 7.31-7.51 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 7.57-7.74 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 8.15-8.27 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$). Die Signale der koordinierenden Triethylsilyl-Gruppe können aufgrund der Überlagerung mit den Signalen des überschüssigen Triethylsilans nicht detektiert werden.

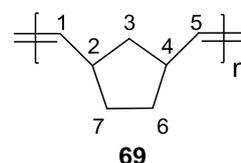
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 53.2$.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 32.8$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 6.28$ Hz).

5.2.21.7 HYDROSILYLIERUNG VON NORBORNEN

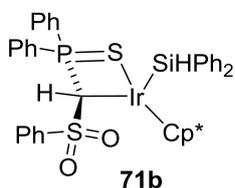
28.0 mg (35.4 μmol) Silylkomplex **66b** und 11.0 mg (0.12 mmol) Norbornen werden in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und für 20 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach diesem Zeitraum zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des dunkelbraunen Reaktionsgemisches einen vollständigen Umsatz des Startmaterials. Die Lösung wird mit Et_2O (2 mL) versetzt und die gelbe Lösung vom ausgefallenen Feststoff getrennt. Die GC-/MS-analytische Untersuchung des Filtrats bestätigt die Bildung des Hydrosilylierungsproduktes **68**. Das bei der Reaktion als Hauptprodukt anfallende ROMP-Metatheseprodukt **69** konnte eindeutig mittels ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.49$ (br, 3 H; CH -3,6,7), 1.82 (br, 3 H; CH -3,6,7), 2.50 (br, 2 H, CH -2,4, *trans*), 2.86 (br, 2 H; CH -2,4, *cis*), 5.35 (br, 2 H; CH -1,5, *cis*), 5.49 (br, 2 H; CH -1,5, *trans*).



5.2.22 Si-H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT IRIDIUM-CARBENKOMPLEX **55**

5.2.22.1 SYNTHESE VON **71b**



70.0 mg (0.10 mmol) Iridium-Carbenkomplex **55** werden in 6 mL trockenem Toluol gelöst und die dunkelrote Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dann werden langsam wenige Tropfen (ca. 0.15 mL) Diphenylsilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft, wobei sich innerhalb von 15 min ein Farbumschlag nach gelb-orange ergibt. Die Lösung wird noch für 30 min

bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Komplex **71b** kann durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte CH_2Cl_2 -Lösung in Form orangefarbener Kristalle (66.9 mg, 75.9 μmol , 76%) isoliert werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.49$ (s, 15 H; CH_3), 5.24 (s, 1 H; SiH), 5.48 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz, 1 H; PCHS), 6.20-6.24 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 6.79-6.83 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.04-7.07 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.15-7.19 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.21-7.24 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.25-7.32 (m, 6 H, $\text{CH}_{\text{PPh,para}} + \text{CH}_{\text{SiPh}}$), 7.43 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.49$, $^4J_{\text{HH}} = 1.21$ Hz; 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 7.62-

EXPERIMENTELLER TEIL

7.66 (m, 2 H; CH_{SiPh}), 7.71-7.77 (m, 3 H; $CH_{SPH,meta} + CH_{SiPh,para}$), 7.87-7.88 (m, 2 H; CH_{SiPh}), 8.33-8.37 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.96$ (d, $^1J_{PC} = 17.2$ Hz; PCHS), 9.48 (CH_3), 93.3 ($C_{Cp,ipso}$), 126.8 (d, $^1J_{PC} = 77.2$ Hz; $C_{PPh,ipso}$), 127.0 ($CH_{SPH,ortho}$), 127.4 (CH_{SiPh}), 127.5 (CH_{SiPh}), 127.7 (CH_{SiPh}), 128.4 (d, $^3J_{PC} = 12.9$ Hz; $CH_{PPh,meta}$), 128.7 (d, $^3J_{PC} = 10.9$ Hz; $CH_{PPh,meta}$), 128.8 (CH_{SiPh}), 130.1 (d, $^2J_{PC} = 10.8$ Hz; $CH_{PPh,ortho}$), 131.8 (d, $^4J_{PC} = 2.95$ Hz; $CH_{PPh,para}$), 132.0 ($CH_{SPH,para}$), 133.5 (d, $^4J_{PC} = 3.06$ Hz; $CH_{PPh,para}$), 134.1 (d, $^2J_{PC} = 11.2$ Hz; $CH_{PPh,ortho}$), 136.0 ($CH_{SPH,meta}$), 136.7 ($CH_{SiPh,para}$), 137.9 (CH_{SiPh}), 141.5 (d, $^1J_{PC} = 42.4$ Hz; $C_{PPh,ipso}$), 143.2 ($C_{SPH,ipso}$), 143.5 ($C_{SiPh,ipso}$), 143.8 ($C_{SiPh,ipso}$).

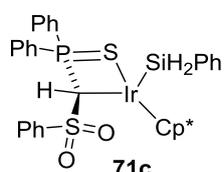
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 60.5$.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.56$ (d, $^3J_{SiP} = 6.25$ Hz).

Elementaranalyse für $C_{41}H_{42}PS_2O_2SiIr$ (882.13 $g \cdot mol^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	55.83	4.80	7.27
gefunden	55.93	4.83	7.07

5.2.22.2 SYNTHESE VON **71c**



Eine Lösung aus 75.0 mg (0.11 mmol) Iridium-Carbenkomplex **55** in 6 mL Toluol wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Phenylsilan (0.15 mL, Überschuss!) versetzt. Dabei ist innerhalb weniger Sekunden ein Farbumschlag von dunkelrot nach gelb-orange zu beobachten. Die

Reaktionslösung wird für weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Zur weiteren Aufreinigung wird der gelbe Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und mittels Pentandiffusion in eine gesättigte CH_2Cl_2 -Lösung kristallisiert. Dadurch kann **71c** als gelber, kristalliner Feststoff (51.2 mg, 63.5 μ mol, 58%) gewonnen werden.

1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.60$ (s, 15 H; CH_3), 4.37 (d, $^2J_{HH} = 5.40$ Hz, 1 H; SiH), 4.46 (d, $^2J_{HH} = 5.42$ Hz, 1 H; SiH), 5.37 (d, $^2J_{PH} = 13.8$ Hz, 1 H; PCHS), 6.69-6.74 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$), 7.02-7.06 (m, 2 H; $CH_{PPh,meta}$), 7.34-7.37 (m, 1 H; $CH_{PPh,para}$), 7.61-7.65 (m, 2 H; $CH_{PPh,meta}$), 7.73-7.77 (m, 1 H; $CH_{PPh,para}$), 7.19-7.23 (m, 2 H; $CH_{SPH,meta}$), 7.25-7.32 (m, 4 H, $CH_{SPH,para} + CH_{SiPh,meta,para}$), 7.55 (dd, $^3J_{HH} = 8.48$, $^4J_{HH} = 1.20$ Hz; 2 H; $CH_{SPH,ortho}$), 7.70-7.72 (m, 2 H; $CH_{SiPh,ortho}$), 8.23-8.28 (m, 2 H; $CH_{PPh,ortho}$).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.28$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 18.2$ Hz; PCHS), 9.36 (CH_3), 92.6 ($\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$), 126.9 ($\text{CH}_{\text{SPH,ortho}}$), 127.5 (CH_{SiPh}), 127.9 ($\text{CH}_{\text{SPH,meta}}$), 128.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.89$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.0 (CH_{SiPh}), 130.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 132.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.94$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.3 ($\text{CH}_{\text{SPH,para}}$), 133.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.10$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 134.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 137.2 ($\text{CH}_{\text{SiPh,ortho}}$), 140.4 ($\text{C}_{\text{SiPh,ipso}}$), 141.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 45.0$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 143.6 ($\text{C}_{\text{SPH,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 62.7$.

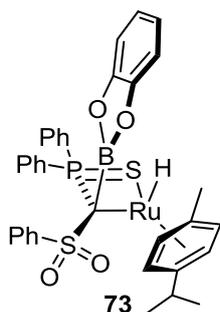
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -18.8$ (d, $^3J_{\text{SiP}} = 7.61$ Hz).

Elementaranalyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{PS}_2\text{O}_2\text{SiR}$ (806.08 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	52.15	4.75	7.96
gefunden	52.39	4.69	7.33

5.2.23 B–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN MIT **53**

5.2.23.1 SYNTHESE VON **73**



81.2 mg (0.13 mmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** werden in 1 mL trockenem Toluol gelöst und die violette Lösung bei Raumtemperatur mit 0.15 mL (0.15 mmol) Catecholboran (1 M Lösung in THF) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung innerhalb von 30 Minuten nach gelb-braun verfärbt. Mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie kann ein vollständiger und selektiver Umsatz des Carbenkomplexes **53** zu einer neuen Verbindung

bestätigt werden. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Der Vorgang wird ca. drei Mal mit 5 mL *n*-Hexan wiederholt. Dabei wird der anfangs ölige Rückstand zu einem Feststoff. Nach Beenden des Waschprozesses wird der gelb-braune Feststoff im Vakuum getrocknet und kann in einer Ausbeute von 53.9 mg (74.3 μmol , 57%) isoliert werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.66$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 6.00$ Hz, 1 H; Ru-H), 1.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.81$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.39 (s, 3 H; CH_3), 3.08-3.19 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.67$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.59$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.81$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.67$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.60$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.20 (d,

EXPERIMENTELLER TEIL

$^3J_{\text{HH}} = 5.33$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 7.04-7.65 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPH,ortho}}$), 8.33-8.39 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPH,ortho}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 64.1$.

^{11}B -NMR (128.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.3$ (br).

5.2.23.2 UMSETZUNG VON **53** MIT PINAKOLBORAN

Eine Lösung aus 85.9 mg (0.14 mmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** in 1 mL trockenem Toluol wird bei Raumtemperatur mit 17.9 mg (0.14 mmol) Pinakolboran versetzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt und zeigt nach wenigen Minuten Reaktionszeit zunächst die Bildung des Additionsproduktes **74** ($\delta_{\text{P}} = 72.6$ ppm). Komplex **74** kann nicht isoliert werden, da er sich innerhalb weniger Stunden selektiv in eine neue Verbindung ($\delta_{\text{P}} = -7.02$ ppm) umsetzt. Zur Isolierung von **75** werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der hellbraune Rückstand mit *n*-Pentan (3 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann die neue Verbindung in Form eines gelbbraunen Feststoffes (50.4 mg) isoliert werden. Eine eindeutige Identifizierung und Aufklärung der Struktur gelang bisher allerdings nicht.

Aktivierungsprodukt **74**:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.09$ (s, 6 H; Pin- CH_3), 1.24 (s, 6 H; Pin- CH_3), 1.26-1.32 (6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.19 (s, 3 H; CH_3), 2.78-2.88 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.86$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.81$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 4.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.71$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.16 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.81$ Hz, 1 H; PCHS), 5.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.83$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.69$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 7.14-8.02 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 72.6$.

^{11}B -NMR (128.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.7$ (br).

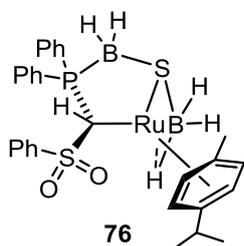
Endprodukt **75**:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.12$ (s, 6 H; Pin- CH_3), 1.14 (s, 6 H; Pin- CH_3), 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.09$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.01$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.60 (d, $J = 1.75$ Hz, 3 H; CH_3), 2.85-2.96 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.91$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (s, 1 H; Zuordnung nicht möglich), 5.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.93$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.56 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.84$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.08$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.95$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.35$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.97 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.91$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.31$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.79-7.43 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.02$.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.4$ (br).

5.2.23.3 SYNTHESE VON **76**



Eine Lösung aus 83.5 mg (0.14 mmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** in 1 mL trockenem Toluol wird bei Raumtemperatur mit 0.07 mL (0.14 mmol) $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (2 M Lösung in Toluol) versetzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt und führt zunächst innerhalb weniger Minuten nach Zugabe des Boran-Adduktes zur Bildung eines Zwischenproduktes mit einer chemischen

Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -9.35$ ppm. Das Zwischenprodukt setzt sich anschließend selektiv in Komplex **76** um ($\delta_{\text{P}} = 30.3$ ppm). Zur Isolierung von **76** werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der hellbraune Rückstand mit *n*-Pentan (4 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum kann Komplex **76** in Form eines gelb-braunen Feststoffes (58.7 mg, 92.7 μmol , 66%) isoliert werden.

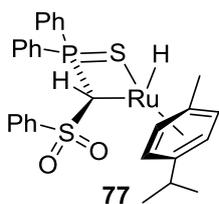
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -10.6$ (br, 1 H; Ru-H), 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.00$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.86$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 (s, 3 H; CH_3), 2.61-2.71 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.98$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.95$ Hz, 1 H; PCHS), 4.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.12$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.11$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.90$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.69$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.56-8.58 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31.3$ (br).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -16.8$ (br.), -21.0 (br).

5.2.24 SYNTHESE DES HYDRIDOKOMPLEXES **77**

5.2.24.1 SYNTHESE VIA H-H-BINDUNGSAKTIVIERUNG



Eine Lösung aus 202 mg (0.33 mmol) Carbenkomplex **53** in 5 mL trockenem Toluol wird 1 atm. H_2 -Gas ausgesetzt. Nach Rühren über Nacht verfärbt sich die anfangs violette Lösung dunkelgelb. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen. Komplex **77** kann als gelber Feststoff (146 mg, 0.24 mmol, 72%) isoliert werden. Röntgenstrukturanalysentaugliche Einkristalle von **77** können aus einer gesättigten Toluol-Lösung des Feststoffes bei -30 °C erhalten werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

¹H-NMR (300.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = -6.62 (br, 1 H; Ru-*H*), 1.21 (d, ³J_{HH} = 6.90 Hz, 3 H; CH(CH₃)₂), 1.28 (d, ³J_{HH} = 6.89 Hz, 3 H; CH(CH₃)₂), 2.26 (s, 3 H; CH₃), 2.51-2.65 (sept., ³J_{HH} = 6.87 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 3.77 (d, ²J_{PH} = 0.88 Hz, 1 H; PCHS), 4.85 (d, ³J_{HH} = 5.76 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.12 (d, ³J_{HH} = 5.58 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.53 (d, ³J_{HH} = 5.76 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.84 (d, ³J_{HH} = 5.49 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.96-7.09 (m, 6 H; CH_{SPh,meta,para} + CH_{PPh,meta,para}), 7.14-7.17 (m, 2 H; CH_{PPh,meta}), 7.22-7.31 (m, 2 H; CH_{SPh,ortho}), 7.41-7.47 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}), 7.52-7.57 (m, 1 H; CH_{PPh,para}), 7.60-7.67 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.7 (CH₃), 24.0 (CH(CH₃)₂), 24.2 (CH(CH₃)₂), 25.0 (d, ¹J_{PC} = 34.4 Hz; PCHS), 32.6 (CH(CH₃)₂), 78.7, 80.7, 82.4, 90.4 (CH_{Cymol}), 100.1 (CCH₃), 103.6 (CCH(CH₃)₂), 125.9 (CH_{SPh,ortho}), 128.5 (d, ³J_{PC} = 11.1 Hz; CH_{PPh,meta}), 128.9 (CH_{SPh,para}), 129.2 (d, ²J_{PC} = 12.6 Hz; CH_{PPh,ortho}), 129.6 (d, ²J_{PC} = 10.1 Hz; CH_{PPh,ortho}), 131.1 (CH_{SPh,meta}), 131.7 (d, ³J_{PC} = 10.7 Hz; CH_{PPh,meta}), 132.2 (d, ⁴J_{PC} = 2.94 Hz; CH_{PPh,para}), 134.3 (d, ¹J_{PC} = 85.5 Hz; C_{PPh,ipso}), 135.1 (d, ¹J_{PC} = 47.1 Hz, C_{PPh,ipso}).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 51.2.

Elementaranalyse für C₂₉H₃₁PS₂O₂Ru (607.77 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	57.31	5.14	10.55
gefunden	56.95	5.32	10.56

5.2.24.2 DEHYDRIERUNG VON ⁱPrOH ZU KOMPLEX **77**

29.6 mg (48.9 μmol) Carbenkomplex **53** werden in 1 mL trockenem Toluol gelöst, mit 5 μL ⁱPrOH (wird vor Gebrauch auf Molsieb destilliert und unter einer Argon-Atmosphäre gelagert) bei Raumtemperatur versetzt und der Reaktionsvorgang mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach fünf Tagen bei 50 °C kann ein vollständiger Umsatz des Carbenkomplexes **53** zu Hydridokomplex **77** beobachtet werden. Für NMR-spektroskopische Daten siehe oben.

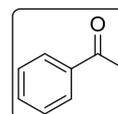
5.2.25 KATALYSEEXPERIMENTE

Eine allgemeine Vorschrift für die Transferhydrierung von Acetophenon mit Ruthenium-Komplex **53** wird im Folgenden beschrieben; auf weitere Details (Katalysatormenge/Base/PPh₃) wird in den jeweiligen Tabellen eingegangen. In einem Schlenkrohr werden die Rutheniumkomplexe **53**, **77**, **78** oder **52**, die jeweilige Base und PPh₃ (siehe Tab. 1-5) unter

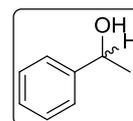
EXPERIMENTELLER TEIL

Schutzgasatmosphäre eingewogen. Anschließend wird Acetophenon (0.20 mL, 1.715 mmol) zugegeben und die Reaktanden in 10 mL ⁱPrOH gelöst. Das Schlenkrohr wird danach sofort in einem vorgeheizten Ölbad (75 °C) platziert und für 1–24 h (siehe Tab. 1-5) bei konstanter Temperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch in einem Eisbad auf Raumtemperatur gekühlt und mit Essigsäure (0.30 mL einer 0.10 M Lösung in ⁱPrOH) gequenchet, um den Katalysator zu deaktivieren. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation (55-65 °C, 1·10⁻³ mbar) aufgearbeitet. Das dabei gewonnene farblose Destillat (Edukt-/Produkt-Gemisch) wird schließlich mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (siehe Tab. 1-5) analysiert.

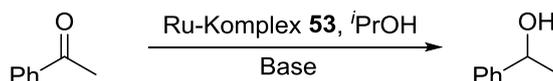
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): 2.61 (s, 3 H; CH₃), 7.45-7.49 (m, 2 H; CH_{Ph,meta}), 7.55-7.59 (m, 1 H; CH_{Ph,para}), 7.95-7.98 (m, 2 H; CH_{Ph,ortho}).



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): 1.51 (d, ³J_{HH} = 6.46 Hz, 3 H; CH₃), 4.91 (q, ³J_{HH} = 6.50 Hz, 1 H; C-H), 7.27-7.30 (m, 1 H; CH_{Ph,para}), 7.33-7.40 (m, 4 H; CH_{Ph,ortho,meta}).



Tab. 5.1. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung für die Reduktion von Acetophenon mit **53** als Katalysator.

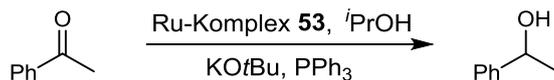


Eintrag	53 [mol-%]	Base	Base [mol-%]	Zeit [h]	T [° C]	Ausbeute [%] ^[a]
1	0.35	-	-	24	75	12
2	0.50	KHMDS	1.80	24	75	16
3	0.50	KHMDS	3.50	24	75	18
4	0.50	KOtBu	1.60	24	75	24
5	0.50	KOtBu	6.20	24	75	36
6	0.50	KOtBu	12.0	24	75	43
7	0.50	KOtBu	19.0	24	75	55
8	0.50	KOtBu	6.20	48	75	62
9	0.50	KOtBu	6.20	48	90 ^[b]	82
10	0.35	KOtBu	19.0	24	75	51
11	0.10	KOtBu	19.0	24	75	44

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. [b] Lösemittel: ⁱPrOH/Toluol = 2/1.

EXPERIMENTELLER TEIL

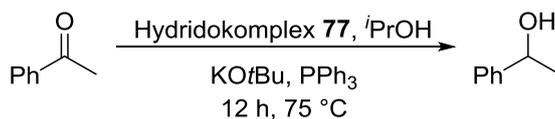
Tab. 5.2. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung mit Katalysator **53** nach Zugabe von PPh₃ (75 °C, Lösungsmittel: ⁱPrOH).



Eintrag	53 [mol-%]	KOtBu [mol-%]	PPh ₃ [mol-%]	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	-	-	6.20	24	0
2	0.50	6.20	6.20	24	5
3	0.50	-	-	24	12
4	0.50	-	6.20	24	39
5	0.50	6.20	6.20	1	7
6	0.50	6.20	6.20	2	46
7	0.50	6.20	6.20	3	64
8	0.50	6.20	6.20	4	81
9	0.50	6.20	6.20	6	85
10	0.50	6.20	6.20	12	94
11	0.50	6.20	6.20	24	96
12	0.50	6.20	1.10	24	95
13	0.50	3.10	6.20	24	97
14	0.50	1.60	6.20	24	97
15	0.50	3.10	1.10	12	90
16	0.50	1.60	1.10	1	7
17	0.50	1.60	1.10	2	30
18	0.50	1.60	1.10	3	51
19	0.50	1.60	1.10	4	72
20	0.50	1.60	1.10	6	79
21	0.50	1.60	1.10	12	90
22	0.50	1.60	0.55	12	90
23	0.50	0.80	0.55	12	77

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Tab. 5.3. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung mit Hydridokomplex **77** als Katalysator.

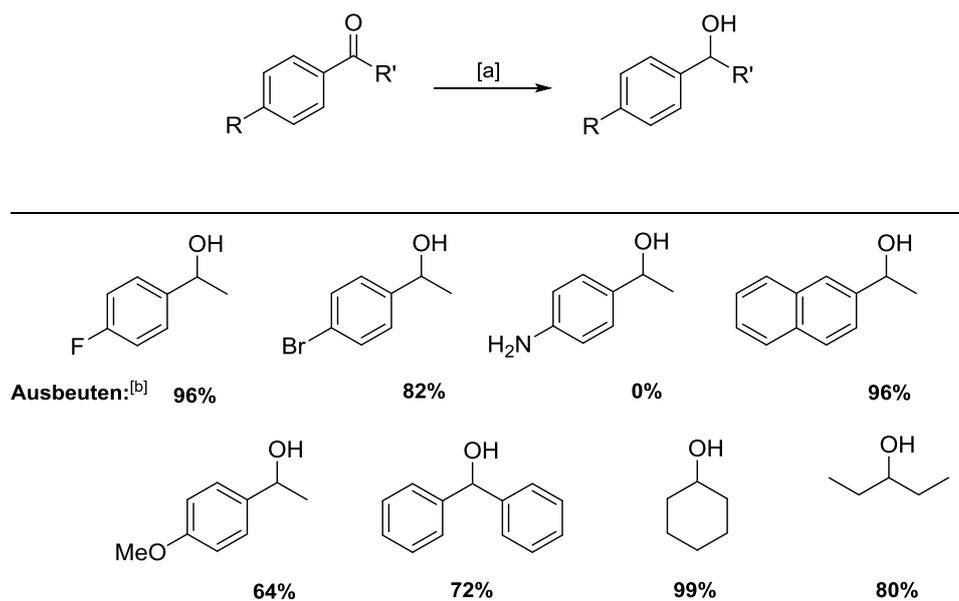


Eintrag	77 [mol-%]	KOtBu [mol-%]	PPh ₃ [mol-%]	Ausbeute [%] ^[a]
1	0.50	- (Toluol) ^[b]	1.10	0
2	0.50	-	1.10	22
3	0.50	1.60	1.10	95

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. [b] Ohne Zugabe von ⁱPrOH.

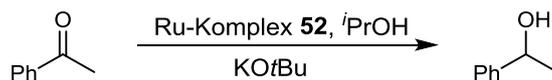
EXPERIMENTELLER TEIL

Tab. 5.4. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung mit **53** als Katalysator.



[a] Bedingungen: 0.50 mol-% Kat. **53**, 1.60 mol-% KO^tBu, 1.10 mol-% PPh₃, 12 h, 75 °C. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

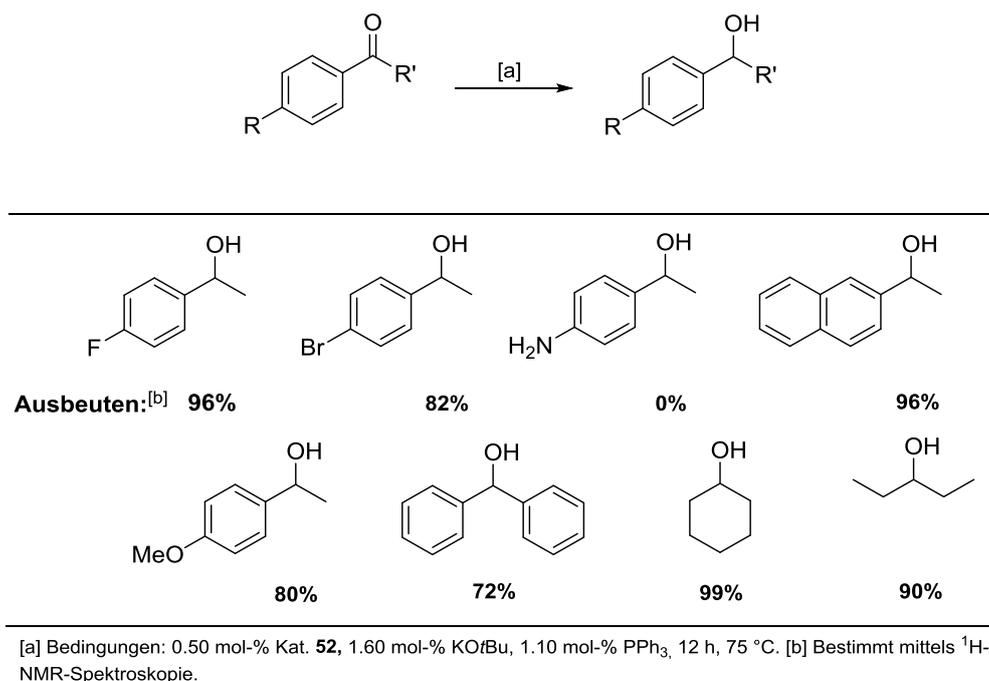
Tab. 5.5. Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung mit **52** als Katalysator.



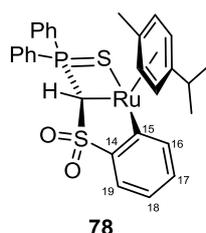
Eintrag	52 [mol-%]	KO ^t Bu [mol-%]	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	0.50	-	12	41
2	0.50	1.60	1	70
3	0.50	1.60	2	87
4	0.50	1.60	3	95
5	0.50	1.60	4	97
6	0.50	1.60	6	97
7	0.50	1.60	12	97
8	0.50	0.50	3	85
9	0.50	6.20	24	97

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Tab. 5.6. Transferhydrierung verschiedener Ketone mit Katalysator **52**.



5.2.26 SYNTHESE DES CYCLOMETALLIERTEN RUTHENIUMKOMPLEXES **78**



In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen werden 35.0 mg (57.8 μmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** und 15.2 mg (57.8 μmol) PPh₃ vorgelegt und in 0.5 mL trockenem C₆D₆ und 0.1 mL *i*PrOH gelöst. Die anfangs violette Reaktionslösung wird für 16 h bei 80 °C belassen, wobei eine braun-gelbe Reaktionslösung entsteht. Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung bestätigt eine komplette Umsetzung von **53**. Zur Aufklärung der bei der Reaktion entstandenen Produkte wird die Reaktionslösung mittels GC-MS-Analyse untersucht, die die Bildung von unkoordiniertem Cymol und Triphenylphosphansulfid aufdeckt. Zur Isolierung Ruthenium-haltiger Komponenten wird *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung eindiffundiert, wodurch der cyclometallierte Komplex **78** in Form gelber Kristalle (10.6 mg, 17.5 μmol, 30%) isoliert werden kann

Komplex **78** kann ebenfalls ausgehend von Silylkomplex **66a** erhalten werden. Dazu wird **66a** in einem NMR-Röhrchen in bspw. C₆D₆ oder Toluol gelöst und über Nacht auf 60 °C erhitzt. Dabei wird **78** unter Abspaltung von Ph₃SiH selektiv gebildet. Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Reaktionslösung (ca. 40 mg **66a** in 0.6 mL C₆D₆) kann **78** als kristallines Material gewonnen und in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.99$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.80 (s, 3 H; CH_3), 2.50-2.59 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.08 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.40$ Hz, 1 H; PCHS), 4.86 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.98$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.06$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 4.88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.81$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.19$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.77$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.29$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.77$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.29$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.25 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.92$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.25$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.98-7.01 (m, 1 H; CH-16), 7.04-7.06 (m, 1 H; CH-17), 7.11-7.16 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.17-7.21 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.25-7.28 (m, 1 H; CH-18), 7.34-7.37 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.64-7.72 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}} + \text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 8.01-8.03 (m, 1 H; CH-19), 8.11-8.15 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

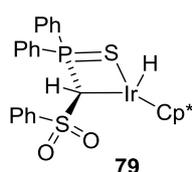
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.6$ (CH_3), 22.1, 23.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 85.0, 86.06, 86.10, 88.3 (CH_{Cymol}), 98.6 (CCH_3), 107.2 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 123.0 (CH-16), 124.1 (CH-17), 128.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 130.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 130.8 (C-17), 131.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 132.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.09$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.5 (C-18), 132.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 77.4$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 133.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.94$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 134.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 50.6$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 143.7 (C-19), 150.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.41$ Hz; $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$), 166.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.86$ Hz; C-15).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 58.0$.

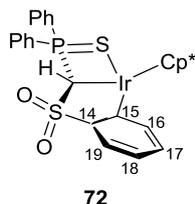
Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Ru}$ ($605.75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	57.50	4.83	10.59
gefunden	57.73	4.91	10.68

5.2.27 SYNTHESEVERSUCH DES IRIDIUM-HYDRIDOKOMPLEXES **79**



Eine Lösung aus 35.0 mg (50.2 μmol) Iridium-Carbenkomplex **55** in 8 mL trockenem Toluol wird 1 atm. H_2 ausgesetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Farbänderung zu beobachten ist. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht: der Umsatz zu einer neuen Spezies [$\delta_{\text{P}} = 45.5$ ppm, vgl. $\delta_{\text{P}}(\text{Ir-Carben}) = 76.1$ ppm] hat nur geringfügig stattgefunden. Ein vollständiger Umsatz kann auch nicht durch längeres Einleiten von H_2 durch die Lösung erzielt werden. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lässt sich allerdings die Bildung des Hydridokomplexes ($\delta_{\text{H}}: -9.83$ ppm, Ir-H; 4.68 ppm, d, $^2J_{\text{PH}} = 1.31$ Hz, PCHS) bestätigen.

5.2.28 SYNTHESE DES CYCLOMETALLIERTEN IRIDIUMKOMPLEXES **72**


40.0 mg (57.3 μmol) Ir-Carbenkomplex **55** werden in 4 mL trockenem Toluol gelöst und 0.1 ml $i\text{PrOH}$ (über MgSO_4 getrocknet, auf Molsieb destilliert und unter Schutzgasatmosphäre gelagert) werden bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die anfangs dunkelrote Lösung wird für fünf Stunden bei 75 °C gerührt, wobei eine Verfärbung nach bräunlich-gelb beobachtet werden kann.

Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand zunächst mit Diethylether (3 x 5 mL) und abschließend mit n -Pentan (5 mL) gewaschen. Komplex **72** kann als gelber Feststoff (34 mg, 48.7 μmol , 85 %) gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.54 (s, 15 H; CH_3), 4.07 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 1.52 Hz, 1 H; PCHS), 7.00-7.06 (m, 1 H; CH-18), 7.18-7.28 (m, 5 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho,meta,para}}$), 7.29-7.34 (m, 1 H; CH-17), 7.40-7.46 (m, 1 H; CH-19), 7.64-7.73 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta,para}}$), 7.76 (dq, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.62, 0.57 Hz, 1 H; CH-16), 8.16-8.23 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

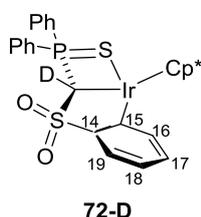
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.03 (CH_3), 19.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 29.5 Hz; PCHS), 90.1 ($\text{C}_{\text{Cp,ipso}}$), 123.1 (CH-18), 124.5 (CH-17), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 11.5 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.4 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 130.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11.3 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 131.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.5 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 132.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 37.9 Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 132.40 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.01 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.44 (CH-19), 133.4 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.03 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 138.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 45.2 Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 141.0 (CH-16), 145.1 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.26 Hz; C-14), 149.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 1.30 Hz; C-15).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 59.8.

Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Ir}$ (697.86 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	49.91	4.33	9.18
gefunden	50.27	4.43	8.79

5.2.29 DEUTERIERUNGSEXPERIMENT



In einem NMR-Röhrchen werden 27.0 mg (38.7 μmol) Carbenkomplex **55** zunächst in 0.5 mL trockenem C_6D_6 gelöst und mit zwei Tropfen trockenem $i\text{PrOH-}d^8$ versetzt. Die Reaktionslösung wird für zwei Tage bei 80 °C belassen und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach zwei Tagen ist die Umsetzung zu Produkt **72-D** vollständig (als Nebenprodukt entsteht Sulfon

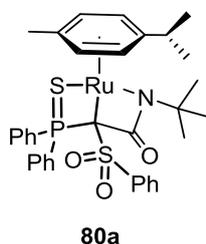
20, $\delta_P = 31.5$ ppm). Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung des Produktgemisches kann Verbindung **72-D** in Form gelber Kristalle (19.0 mg, 70%) gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.54$ (s, 15 H; CH_3), 7.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.67$ Hz, 1 H; CH-18), 7.19-7.33 (m, 5 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho,meta,para}}$), 7.30-7.33 (m, 1 H; CH-17), 7.41-7.45 (m, 1 H; CH-19), 7.66-7.69 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.71-7.75 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.76(d, $^3J_{\text{HH}} = 7.60$ Hz, 1 H; CH-16), 8.18-8.22 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 59.6$ -59.7 (m).

5.2.30 CYCLOADDITIONSREAKTIONEN

5.2.30.1 UMSETZUNG VON **53** MIT *tert*-BuNCO



28.4 mg (46.9 μmol) Carbenkomplex **53** werden in 0.5 mL trockenem C_6D_6 gelöst und die violette Lösung bei Raumtemperatur mit *tert*-Butylisocyanat versetzt. Dabei erfolgt bereits nach einem Tropfen ein sofortiger Farbumschlag nach rot, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung bestätigen einen vollständigen Umsatz zu Komplex **80a**.

Zur Isolierung von Komplex **80a** wird die NMR-Probe für ca. 5 h im Vakuum belassen, wodurch **80a** als dunkelroter Feststoff (26 mg, 36.9 μmol , 79%) gewonnen werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.16$ (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.88$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 3 H; CH_3), 2.91-3.00 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.51-5.53 (m, 2H; CH_{Cymol}), 5.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.34$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.56$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.99-7.04 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.15-7.19 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.31-7.35 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}} + \text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.40-7.43 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.50-7.64 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}} + \text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.61-7.85 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.89$ Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.15$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.88$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.91$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.16 (s, 3 H; CH_3), 2.78-2.91 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.85$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.93$, $^4J_{\text{HH}} = 1.01$ Hz, 1H; CH_{Cymol}), 5.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.79$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.11$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.39 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.96$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.90$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.01 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.71$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.57$ Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.85-6.88 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}} + \text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 6.93-6.98 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}} + \text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 6.99-7.07 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}} + \text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.26-7.34 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.67-7.74 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 8.23-8.27 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$).

EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.6$ (CH_3), 22.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 37.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 29.1$ Hz; PCS), 50.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 77.1, 78.2, 87.1, 87.2 (CH_{Cymol}), 91.7 (CCH_3), 109.8 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 127.7 ($^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.0 ($^3J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.3 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 129.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 72.4$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 130.0 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 131.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 131.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 65.5$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 132.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.11$; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.7 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 133.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.09$; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 134.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 143.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.40$ Hz; $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$), 160.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.46$ Hz; C_{CO}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.5$ (CH_3), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.70$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 38.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 28.2$ Hz; PCS), 53.7, 76.7, 77.8, 87.0 (CH_{Cymol}), 91.3 (CCH_3), 109.1 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 127.5 ($^3J_{\text{PC}} = 4.82$ Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 127.7 ($^3J_{\text{PC}} = 5.34$ Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 127.8 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 130.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 71.4$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 130.7 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 131.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.12$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 131.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 132.1 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 132.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 66.0$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 132.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.08$; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 134.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 144.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.50$ Hz; $\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$), 159.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.09$ Hz; C_{CO}).

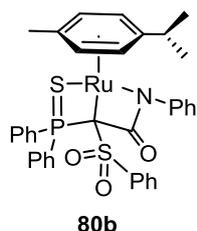
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 71.2$. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 72.0$.

Mithilfe des $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HMBC-Korrelationspektrums von **80a** konnte das ^{15}N -NMR-Signal des Stickstoffatoms bei -250.4 ppm detektiert werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{PS}_2\text{O}_3\text{NRu}$ (704.89 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	57.94	5.43	1.99	9.10
gefunden	57.98	5.85	2.38	8.98

5.2.30.2 UMSETZUNG VON **53** MIT PhNCO



100 mg (0.17 mmol) Carbenkomplex **53** werden in 15 mL trockenem Diethylether gelöst und die violette Lösung bei Raumtemperatur mit 0.15 mL (Überschuss) Phenylisocyanat versetzt. Dabei erfolgt nach ca. 10 min ein Farbumschlag nach rot. Zur Isolierung von Komplex **80b** wird das Lösemittelvolumen auf ca. 3 mL reduziert, wobei das Produkt bereits aus der Lösung ausfällt. Nach Waschen mit *n*-Pentan kann **80b** in Form eines

roten Feststoffes (100 mg, 0.14 mmol, 80%) isoliert werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

¹H-NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.92 Hz, 3 H; CH(CH₃)₂), 1.25 (d, ³J_{HH} = 6.92 Hz, 3 H; CH(CH₃)₂), 2.29 (s, 3 H; CH₃), 2.67-2.75 (sept., ³J_{HH} = 6.92 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 5.47 (dd, ³J_{HH} = 5.98, ⁴J_{HH} = 0.97 Hz, 1H; CH_{Cymol}), 5.52 (dd, ³J_{HH} = 5.42 Hz, ⁴J_{HH} = 0.68 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.70 (dd, ³J_{HH} = 5.97 Hz, ⁴J_{HH} = 0.90 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.79 (dd, ³J_{HH} = 5.79 Hz, ⁴J_{HH} = 0.93 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.92-6.97 (m, 3 H; CH_{PPh,ortho} + CH_{Ph,para}), 7.08-7.12 (m, 2 H; CH_{PPh,meta}), 7.18-7.21 (m, 2 H; CH_{PPh,meta}), 7.28-7.32 (m, 1 H; CH_{PPh,para}), 7.39-7.42 (m, 3 H; CH_{Ph,meta} + CH_{SPh,para}), 7.46-7.50 (m, 2 H; CH_{SPh,meta}), 7.60-7.65 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}), 7.66-7.70 (m, 1 H; CH_{PPh,para}), 7.76 (dd, ³J_{HH} = 8.52 Hz, ⁴J_{HH} = 1.15 Hz, 2 H; CH_{Ph,ortho}), 7.84 (dd, ³J_{HH} = 8.47 Hz, ⁴J_{HH} = 1.23 Hz, 2 H; CH_{SPh,ortho}).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.1 (CH₃), 22.90 (CH(CH₃)₂), 22.91 (CH(CH₃)₂), 31.3 (CH(CH₃)₂), 39.9 (d, ¹J_{PC} = 28.3 Hz; PCS), 81.8, 84.3, 84.5, 85.6 (CH_{Cymol}), 96.2 (CCH₃), 105.5 (CCH(CH₃)₂), 122.4 (CH_{Ph,para}), 124.5 (CH_{Ph,ortho}), 128.10 (³J_{PC} = 12.6 Hz; CH_{PPh,meta}), 128.14 (³J_{PC} = 12.5 Hz; CH_{PPh,meta}), 128.7 (d, ¹J_{PC} = 74.5 Hz; C_{PPh,ipso}), 128.9 (CH_{Ph,meta}), 129.8 (CH_{SPh,para}), 130.0 (CH_{SPh,ortho}), 131.0 (d, ²J_{PC} = 11.5 Hz; CH_{PPh,ortho}), 132.2 (d, ⁴J_{PC} = 3.09 Hz; CH_{PPh,para}), 133.0 (CH_{SPh,meta}), 133.6 (d, ⁴J_{PC} = 3.13 Hz; CH_{PPh,para}), 134.5 (d, ²J_{PC} = 10.7 Hz; CH_{PPh,ortho}), 143.7 (d, ³J_{PC} = 1.32 Hz; C_{Ph,ipso}), 147.7 (br.; C_{SPh,ipso}), 160.1 (d, ²J_{PC} = 1.71 Hz; C_{CO}).

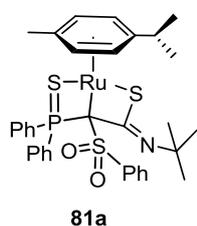
³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 69.7.

Mithilfe des ¹⁵N,¹H-HMBC-Korrelationsspektrums von **80b** konnte das ¹⁵N-NMR-Signal des Stickstoffatoms bei -263.1 ppm detektiert werden.

Elementaranalyse für C₃₆H₃₄PS₂O₃NRu (724.88 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	59.65	4.73	1.93	8.85
gefunden	59.83	4.69	2.42	8.37

5.2.30.3 UMSETZUNG VON **53** MIT *tert*-BuNCS



Zu einer Lösung aus 104 mg (0.17 mmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** in 15 mL trockenem Diethylether werden 0.15 mL (Überschuss) *tert*-Butylisothiocyanat bei Raumtemperatur gegeben. Ein Farbumschlag nach rot kann innerhalb von ca. 10 min beobachtet werden. Das Lösemittelvolumen wird im Vakuum auf ca. 5 mL reduziert, wobei das Produkt bereits aus der Et₂O-Lösung ausfällt. Zur weiteren Reinigung wird der Feststoff mit

EXPERIMENTELLER TEIL

n-Pentan (10 mL) gewaschen, wonach **81a** als analysenreines, rotes Pulver (107 mg, 0.15 mmol, 86%) gewonnen werden kann. Kristalle von **81a** können durch langsames Abdampfen einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden.

¹H-NMR (300.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.02 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.29 (d, ³J_{HH} = 6.87 Hz, 3 H; CH(CH₃)₂), 1.35 (d, ³J_{HH} = 6.98 Hz, 3 H; CH(CH₃)₂), 2.33 (s, 3 H; CH₃), 2.81-2.95 (sept., ³J_{HH} = 6.93 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 5.36 (dd, ³J_{HH} = 6.02, ⁴J_{HH} = 1.24 Hz, 1H; CH_{Cymol}), 5.51 (dd, ³J_{HH} = 5.76 Hz, ⁴J_{HH} = 1.25 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.63 (dd, ³J_{HH} = 6.03 Hz, ⁴J_{HH} = 1.28 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.93 (dd, ³J_{HH} = 5.75 Hz, ⁴J_{HH} = 1.09 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.95-7.02 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}), 7.14-7.21 (m, 4 H; CH_{PPh,meta} + CH_{SPh,para}), 7.34-7.38 (m, 1 H; CH_{PPh,para}), 7.39-7.46 (m, 4 H; CH_{PPh,meta} + CH_{SPh,meta}), 7.47-7.48 (m, 1 H; CH_{SPh,para}), 7.61-7.67 (m, 1 H; CH_{PPh,para}), 7.71-7.78 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}).

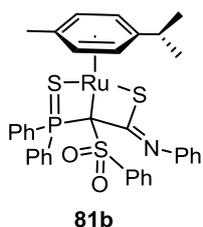
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.9 (CH₃), 21.7 (CH(CH₃)₂), 23.9 (CH(CH₃)₂), 28.2 (d, ⁵J_{PC} = 1.55 Hz; (CH₃)₃), 31.5 (CH(CH₃)₂), 37.0 (d, ¹J_{PC} = 21.9 Hz; PCS), 56.2 (d, ⁴J_{PC} = 1.45 Hz; C(CH₃)₃), 78.0, 83.7, 84.9, 88.8 (CH_{Cymol}), 97.7 (CCH₃), 106.5 (CCH(CH₃)₂), 127.3 (³J_{PC} = 12.4 Hz, CH_{PPh,meta}), 127.4 (CH_{SPh,meta}), 127.9 (³J_{PC} = 12.1 Hz, CH_{PPh,meta}), 129.8 (d, ¹J_{PC} = 68.2 Hz; C_{PPh,ipso}), 130.0 (d, ¹J_{PC} = 64.0 Hz; C_{PPh,ipso}), 131.1 (CH_{SPh,ortho}), 131.8 (d, ⁴J_{PC} = 3.08 Hz; CH_{PPh,para}), 132.3 (CH_{SPh,para}), 132.8 (d, ²J_{PC} = 10.4 Hz, CH_{PPh,ortho}), 133.3 (d, ⁴J_{PC} = 3.14 Hz; CH_{PPh,para}), 134.9 (d, ²J_{PC} = 10.2 Hz; CH_{PPh,ortho}), 144.1 (d, ³J_{PC} = 1.30 Hz; C_{SPh,ipso}), 166.0 (C_{CN}).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 78.3.

Mithilfe des ¹⁵N,¹H-HMBC-Korrelationsspektrums von **81a** konnte das ¹⁵N-NMR-Signal des Stickstoffatoms bei –46.2 ppm detektiert werden.

Elementaranalyse für C₃₄H₃₈PS₃O₂NRu (720.05 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	56.64	5.31	1.94	13.34
gefunden	57.03	5.38	2.07	13.14

5.2.30.4 UMSETZUNG VON **53** MIT PhNCS


Zu einer Lösung aus 40.0 mg (66.0 μmol) Ruthenium-Carbenkomplex **53** in 2 mL trockenem Toluol werden 0.05 mL Phenylisocyanat bei Raumtemperatur zugegeben, woraufhin sich die Lösung innerhalb weniger Minuten intensiv rot färbt. Das Lösemittelvolumen wird im Vakuum auf ca. 1 mL reduziert und zur weiteren Aufreinigung *n*-Pentan in die Reaktionslösung diffundiert. Komplex **81b** kann in Form eines roten, kristallinen Feststoffes (43.0 mg, 59.3 μmol , 90%) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.86 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.98 Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.34 (s, 3 H; CH_3), 2.74-2.88 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6.97 Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.43 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.01, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.11 Hz, 1H; CH_{Cymol}), 5.56 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.97 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.97 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.62 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.04 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.10 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 5.95 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.75 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.01 Hz, 1 H; CH_{Cymol}), 6.33 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.37 Hz, $^6J_{\text{PH}}$ = 1.22 Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{Ph,ortho}}$), 6.91-6.96 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPH,para}}$), 7.12-7.19 (m, 8 H; $\text{CH}_{\text{SPH,meta}}$ + $\text{CH}_{\text{PPh,meta,para}}$ + $\text{CH}_{\text{Ph,meta,para}}$), 7.41-7.48 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$ + $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.53 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.54 Hz, $^5J_{\text{PH}}$ = 1.27 Hz, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPH,ortho}}$), 7.63-7.75 (m, 3 H; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$ + $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

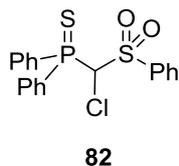
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.9 (CH_3), 21.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 37.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 27.1 Hz; PCS), 79.9, 83.2, 85.4, 88.2 (CH_{Cymol}), 97.4 (CCH_3), 107.1 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 121.1 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 1.80 Hz; $\text{CH}_{\text{Ph,ortho}}$), 123.1 ($\text{CH}_{\text{Ph,para}}$), 127.8 ($^3J_{\text{PC}}$ = 12.5 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 127.9 ($\text{CH}_{\text{Ph,meta}}$), 128.1 ($^3J_{\text{PC}}$ = 12.2 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 128.8 ($\text{CH}_{\text{SPH,para}}$), 129.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 68.8 Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 130.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 65.8 Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 130.5 ($\text{CH}_{\text{SPH,ortho}}$), 132.2 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.06 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.1 ($\text{CH}_{\text{SPH,meta}}$), 132.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.4 Hz, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 133.5 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 3.15 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 135.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.4 Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 143.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 1.51 Hz; $\text{C}_{\text{Ph,ipso}}$), 149.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 1.51 Hz; $\text{C}_{\text{SPH,ipso}}$), 172.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 1.28 Hz; C_{CO}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 79.0.

Mithilfe des $^{15}\text{N},^1\text{H}$ -HMBC-Korrelationspektrums von **81b** konnte das ^{15}N -NMR-Signal des Stickstoffatoms bei -70.6 ppm detektiert werden.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{PS}_3\text{O}_2\text{NRu}$ ($740.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	58.36	4.63	1.89	12.98
gefunden	57.96	4.63	2.06	12.70

5.2.31 SYNTHESE VON DIPHENYLTHIOPHOSPHORYL(PHENYLSULFONYL)METHYLCHLORID **82**

Eine Lösung aus 864 mg (2.32 mmol) Sulfon **20** in 30 mL trockenem THF wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, 2.40 mL (2.88 mmol) *n*-BuLi (1.20 M in Hexan) hinzugefügt und die resultierende Suspension auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 4 h wird dem Reaktionsgemisch tropfenweise eine Lösung aus 0.66 g (2.79 mmol) Hexachlorethan in 7 mL trockenem THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugefügt.

Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die orangefarbene Lösung mit H_2O (20 mL) versetzt, die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 15 mL) extrahiert und die vereinten organische Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Et_2O /Pentan, 3/1 v/v, $R_f = 0.50$), wodurch das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff (400 mg, 0.98 mmol, 42 %) gewonnen werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.69$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.11$ Hz, 1 H; PCHS), 7.50-7.62 (m, 8 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta,para}} + \text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 7.67-7.73 (m, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.86-7.90 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 7.94-8.07 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$).

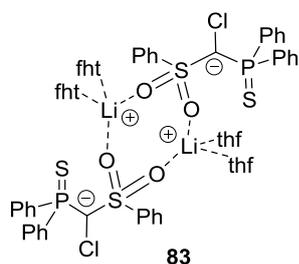
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 71.6$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 33.2$ Hz; PCS), 128.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.87$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.96$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 129.4 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 129.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 43.5$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 130.5 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 130.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 44.1$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,ipso}}$), 132.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.49$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.68$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 132.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.18$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 133.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.16$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 135.3 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 137.5 ($\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 72.2$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 33.8$ Hz; PCS), 128.3 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 128.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.82$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 128.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.72$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 130.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 48.2$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ipso}}$), 131.06 (d, $^1J_{\text{PC}} = 47.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ipso}}$), 131.12 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 132.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.11$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 132.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.14$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 132.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 133.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 134.4 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 137.5 ($\text{CH}_{\text{SPh,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 45.5$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{ClO}_2\text{PS}_2$ (406.89 g·mol $^{-1}$):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	56.09	3.96	15.76
gefunden	56.38	4.06	15.96

5.2.32 SYNTHESE DES Li/Cl-CARBENOIDS **83**5.2.32.1 SYNTHESE AUSGEHEND VON **82**

Zu einer Lösung aus 39.6 mg (97.3 μmol) Cl-Sulfon **82** in 1 mL trockenem THF werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.12 mL (0.11 mmol) Methyllithium (0.98 M in Et_2O) zugefügt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 4 h ist der Umsatz vollständig (^{31}P -NMR). Farblose Kristalle (36.1 mg, 32.4 μmol , 67%) der Verbindung können direkt aus der Reaktionsmischung

gewonnen werden.

5.2.32.2 SYNTHESE AUSGEHEND VON **20-Li₂**

Eine Suspension aus 100 mg (0.20 mmol) Dianion **20-Li₂** in 4 mL trockenem THF wird langsam mit einer Lösung aus 52.8 mg (0.22 mmol) C_2Cl_6 in 2 mL trockenem THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt und das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 4 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine farblose Lösung entsteht. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL trockenem Toluol aufgenommen und anschließend filtriert. Nach Reduktion des Filtrats auf ein Volumen von ca. 7 mL wird das Rohprodukt **83** mit Pentan ausgefällt. Kristallisation des Rohproduktes bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liefert das gewünschte Produkt **83** als farblosen kristallinen Feststoff (91.0 mg, 81.7 μmol , 82%).

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34\text{-}1.39$ (m, 8 H; $\text{CH}_2\text{-THF}$), $3.63\text{-}3.68$ (m, 8 H; $\text{CH}_2\text{-THF}$), $6.96\text{-}7.04$ m, (9 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta,para}} + \text{CH}_{\text{SPh,meta,para}}$), $8.03\text{-}8.08$ (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), $8.11\text{-}8.13$ (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.79$ Hz; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$).

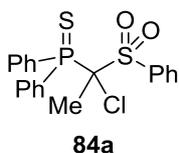
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.7$ ($\text{CH}_2\text{-THF}$), 56.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 91.5$ Hz; PCS), 68.1 ($\text{CH}_2\text{-THF}$), 126.8 ($\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 127.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,meta}}$), 128.4 ($\text{CH}_{\text{SPh,meta}}$), 130.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.96$ Hz; $\text{C}_{\text{PPh,para}}$), 130.4 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 132.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 136.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 92.9$ Hz; $\text{CH}_{\text{PPh,ipso}}$), 135.3 ($\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 145.4 ($\text{C}_{\text{SPh,ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.3$.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (194.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.02$.

Elementaranalyse für C₅₄H₆₂Cl₂Li₂O₈P₂S₄ (1114.08 g·mol⁻¹):

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	58.20	5.61	11.51
gefunden	58.31	5.38	11.64

5.2.33 ABFANGREAKTIONEN VON 83**5.2.33.1 ABFANGREAKTION MIT METHYLIODID**

Zu einer Lösung aus 88.0 mg (0.22 mmol) **83** in 7 mL trockenem THF werden 0.19 mL (0.24 mmol) Methyllithium (1.27 M in Et₂O) bei -60 °C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 2 h bei -60 °C gerührt und dann mit 0.04 mL (0.64 mmol) Methyljodid versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird zu der orangefarbenen Lösung wässrige NH₃ (25 % solution, 10 mL) gegeben, die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Durch säulenchromatographische Auftrennung des Rohproduktes kann das gewünschte Produkt **84a** (Et₂O, R_f = 0.82) als farbloser, kristalliner Feststoff (49.0 mg, 0.12 mmol, 54%) gewonnen werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.10 (d, ³J_{PH} = 14.0 Hz, 3 H; PCCH₃), 7.48-7.53 (m, 6 H; CH_{PPh,meta,para} + CH_{SPh,meta}), 7.56-7.62 (m, 2 H; CH_{SPh,meta}), 7.65-7.68 (m, 1 H; CH_{SPh,para}), 7.84-7.85 (m, 2 H; CH_{SPh,ortho}), 8.18-8.22 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}), 8.33-8.38 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}).

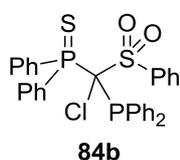
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 25.5 (d, ²J_{PC} = 4.06 Hz; PCCH₃), 83.8 (d, ¹J_{PC} = 30.5 Hz; PCS), 128.4 (d, ³J_{PC} = 13.0 Hz; CH_{PPh,meta}), 128.6 (d, ³J_{PC} = 12.8 Hz; CH_{PPh,meta}), 128.9 (d, ¹J_{PC} = 83.4 Hz; C_{PPh,ipso}), 129.1 (CH_{SPh,meta}), 130.3 (d, ¹J_{PC} = 83.4 Hz; C_{PPh,ipso}), 131.8 (CH_{SPh,ortho}), 132.7 (d, ⁴J_{PC} = 3.14 Hz; CH_{PPh,para}), 132.8 (d, ⁴J_{PC} = 3.22 Hz; CH_{PPh,para}), 134.1 (d, ²J_{PC} = 10.2 Hz; CH_{PPh,ortho}), 134.7 (d, ²J_{PC} = 10.3 Hz; CH_{PPh,ortho}), 135.1 (CH_{SPh,para}), 136.2 (C_{SPh,ipso}).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 55.8.

Elementaranalyse für C₂₀H₁₈ClO₂PS₂ (420.92 g·mol⁻¹):

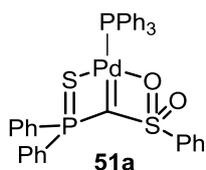
	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	57.07	4.31	15.24

gefunden	57.40	4.42	15.58
----------	-------	------	-------

 5.2.33.2 ABFANGREAKTION MIT Ph₂PCI


Zu einer Lösung aus 167 mg (0.15 mmol) Carbenoid **83** in 10 mL trockenem Toluol werden 66.1 mg (0.30 mmol) Ph₂PCI bei –78 °C gegeben und die Reaktionsmischung im Anschluss auf Raumtemperatur erwärmt. Im Laufe von vier Stunden fällt aus der Lösung ein feiner Niederschlag (LiCl) aus und das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt der Suspension zeigt vollständigen Umsatz zu Verbindung **84b**. Diese zerfällt allerdings in Lösung nach wenigen weiteren Stunden unter Abspaltung der Sulfonyl-Einheit. Daher kann die Entstehung von **84b** zwar ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch aus dem Reaktionsgemisch nachgewiesen, die Verbindung jedoch nicht isoliert werden.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 37.8 (d, ²J_{PP} = 37.1 Hz; PPh₂), 58.1 (d, ²J_{PP} = 37.1 Hz, SPPH₂).

 5.2.34 SYNTHESE DES PALLADIUM-CARBENKOMPLEXES **51a**


Eine Lösung aus 65.0 mg (58.3 μmol) Carbenoid **83** in 7 mL trockenem Toluol wird zu einer Suspension von 134 mg (0.12 mmol) [Pd(PPh₃)₄] in 4 mL trockenem Toluol bei –78 °C gegeben. Die zunächst gelbe Reaktionsmischung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein rot-orangefarbenes Gemisch entsteht. Anschließend wird die Lösung vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bis auf ein Volumen von ca. 4 mL eingeeengt. Dabei setzt sich aus der Lösung ein gelber Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird vom Rückstand abgetrennt, das Filtrat im Vakuum eingeeengt und der resultierende ölige Rückstand mehrmals mit einem Diethylether-/Pentan-Gemisch gewaschen, was zur Bildung weiterer Produkte führt. Durch Fortführen des Waschprozesses kann schließlich der Palladium-Carbenkomplex **51a** als hellorangefarbener Feststoff (29.0 mg, 39.2 μmol, 33%) isoliert werden.

¹H-NMR (300.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.46-6.49 (dd, ³J_{HH} = 8.52 Hz, 2 H; CH_{SPh,ortho}), 6.93 (t, ³J_{HH} = 7.93 Hz, 2 H; CH_{SPh,meta}), 7.16-7.21 (tt, ³J_{HH} = 7.42 Hz, 1 H; CH_{SPh,para}), 7.32-7.39 (m, 10 H; CH_{Pd-PPh,meta} + CH_{PPh,meta}), 7.41-7.44 (m, 2 H; CH_{PPh,para}), 7.50-7.56 (m, 3 H; CH_{Pd-PPh,para}), 7.63-7.70 (m, 6 H; CH_{Pd-PPh,ortho}), 7.94-8.02 (m, 4 H; CH_{PPh,ortho}).

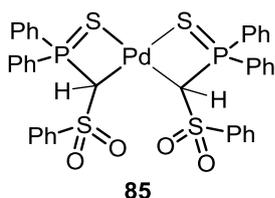
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 126.4 (CH_{SPh,ortho}), 127.3 (CH_{SPh,meta}), 127.9 (d, ³J_{PC} = 13.1 Hz; CH_{PPh,meta}), 128.5 (d, ³J_{PC} = 12.9 Hz; CH_{PPh,meta}), 130.9 (CH_{SPh,para}), 131.0 (d,

EXPERIMENTELLER TEIL

$^4J_{PC} = 4.97$ Hz; $CH_{PPh,para}$), 132.5 (d, $^4J_{PC} = 3.07$ Hz; $CH_{Pd-PPh,para}$), 133.8 (d, $^2J_{PC} = 11.2$ Hz; $CH_{PPh,ortho}$), 135.6 (d, $^2J_{PC} = 9.99$ Hz; $CH_{Pd-PPh,para}$), 137.5 (d, $^1J_{PC} = 85.7$ Hz; $C_{PPh,ipso}$), 147.2 ($C_{SPh,ipso}$); Carben-Kohlenstoffatom nicht detektierbar.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 17.9$ (d, $^3J_{PP} = 38.7$ Hz; $PdPPh_3$), 39.9 (d, $^3J_{PP} = 38.7$ Hz; $SPPh_2$).

5.2.35 SYNTHESE DES PALLADIUMKOMPLEXES **85**



In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen werden 20.0 mg (21.9 μ mol) des Monoanions **20-Li** mit 15.0 mg (21.4 μ mol) $[(PPh_3)_2PdCl_2]$ in 0.60 mL trockenem Toluol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach vier Stunden fällt ein Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Die überstehende Lösung (^{31}P -NMR: $\delta = -4.88$ ppm, PPh_3) wird vom Feststoff abgetrennt und der gelbe Rückstand mit Diethylether (5 x 1 mL) und Pentan (2 x 1 mL) gewaschen. Das Produkt **85** kann als gelbes Pulver (14.0 mg, 16.5 μ mol, 75%) erhalten werden.

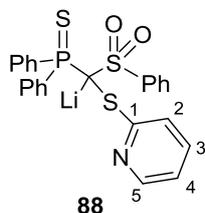
1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.75$ (d, $^2J_{PH} = 4.59$ Hz, 2 H; $PCHS$), 7.13 (t, $^3J_{HH} = 7.81$ Hz, 4 H; $CH_{SPPh,meta}$), 7.21 (d, $^2J_{HH} = 8.48$ Hz, 4 H; $CH_{SPPh,ortho}$), 7.35-7.38 (tt, $^3J_{HH} = 7.38$ Hz, 2 H; $CH_{SPPh,para}$), 7.50-87. (m, 6 H; $CH_{PPh,ortho} + CH_{PPh,para}$), 7.60-7.64 (m, 2 H; $CH_{PPh,para}$), 7.98-8.02 (m, 4 H, $CH_{PPh,ortho}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 21.4$ (dd, $^1J_{PC} = 36.7$ Hz, $^3J_{PC} = 2.13$ Hz; $PCHPd$), 126.9 ($CH_{SPh,ortho}$), 128.8 (d, $^3J_{PC} = 12.5$ Hz; $CH_{PPh,meta}$), 129.1 ($CH_{SPh,meta}$), 129.7 (d, $^3J_{CP} = 12.9$ Hz; $CH_{PPh,meta}$), 131.5 (d, $^1J_{PC} = 58.4$ Hz; $C_{PPh,ipso}$), 131.8 (d, $^2J_{PC} = 11.0$ Hz; $CH_{PPh,ortho}$), 132.1 (d, $^1J_{PC} = 84.1$ Hz; $C_{PPh,ipso}$), 132.2 ($CH_{SPh,para}$), 132.5 (d, $^2J_{PC} = 11.8$ Hz; $CH_{PPh,ortho}$), 133.0 (d, $^4J_{PC} = 3.21$ Hz; $CH_{PPh,para}$), 133.2 (d, $^4J_{PC} = 3.08$ Hz; $CH_{PPh,para}$), 144.1 ($C_{SPh,ipso}$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 53.2$.

5.2.36 UMSETZUNG VON **83** MIT 2,2'-Dipyridyldisulfid

5.2.36.1 SYNTHESE VON **88**



96.8 mg (86.9 μmol) Carbenoid **83** und 10.0 mg (45.4 μmol) 2,2'-Dipyridyldisulfid werden in 3 mL trockenem THF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in trockenem Diethylether aufgenommen. Die Ether-Phase (enthält die zweifach chlorierte Spezies **90**) wird vom unlöslichen Rückstand (bestehend u.a. aus Produkt **88**) entfernt und der Rückstand wiederum in trockenem Toluol aufgenommen. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels im Vakuum fällt **88** als farbloser, leicht öligler Rückstand an. Nach mehrmaligen Waschen mit *n*-Pentan kann Produkt **88** als farbloser Feststoff (18.0 mg, 36.9 μmol , 42%) isoliert werden.

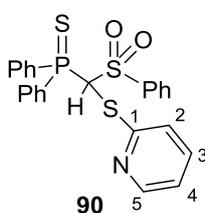
$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, d^6 -THF): δ = 6.39-6.68 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.83$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.05$ Hz, 1 H; CH-3), 6.99-7.17 (m, 4 H; $\text{CH}_{\text{SPh,meta}} + \text{CH-2/4}$), 7.19-7.33 (m, 6 H; $\text{CH}_{\text{PPh,meta,para}}$), 7.50-7.53 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8.13$ Hz, 1 H; $\text{CH}_{\text{SPh,para}}$), 7.74-7.82 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.83-7.91 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 7.92-7.95 (m, 2 H; $\text{CH}_{\text{SPh,ortho}}$), 8.00-8.02 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 4.80$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.90$ Hz, 1 H; CH-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, d^6 -THF): δ = 26.4 (CH₂-THF), 48.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 105.5$ Hz; PCS), 68.3 (CH₂-THF), 118.8 (CH-3), 121.4 (CH_{SPh,para}), 127.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz; CH_{PPh,meta}), 127.8 (CH-4), 127.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz; CH_{PPh,meta}), 128.3 (CH_{SPh,ortho}), 130.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.82$ Hz; CH_{PPh,para}), 130.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.94$ Hz; CH_{PPh,para}), 130.6 (CH_{SPh,meta}), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.11$ Hz; CH_{PPh,ortho}), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.18$ Hz; CH_{PPh,ortho}), 135.3 (CH-2), 138.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 92.4$ Hz; C_{PPh,ipso}), 140.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 88.5$ Hz; C_{PPh,ipso}), 148.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.70$; C-1), 148.6 (CH-5), 168.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.52$ Hz; C_{SPh,ipso}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, d^6 -THF): δ = 48.4.

^7Li -NMR (116.7 MHz, d^6 -THF): δ = 0.21.

5.2.36.2 SYNTHESE VON **90**



In einem *J. Young*-NMR-Rohr werden 59.9 mg (53.8 μmol) Carbenoid **83** und 6.10 mg (27.7 μmol) 2,2'-Dipyridyldisulfid 1 mL trockenem THF gelöst und der Reaktionsverlauf $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach sechs Stunden ist die Umsetzung der Edukte zu zwei neuen Produkten ($\delta_{\text{P}} = 62.5$ und 48.0 ppm) komplett. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O (nicht getrocknet und nicht entgast!) gewaschen; dabei fällt ein farbloser Feststoff aus, bei dem es sich um Verbindung **90** handelt. Kristallisation durch

EXPERIMENTELLER TEIL

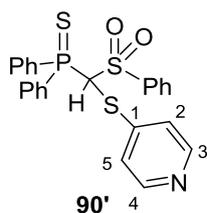
Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte CH₂Cl₂-Lösung liefert **90** in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffes (21.4 mg, 0.05 mmol, 44%). Aus der Et₂O-Waschlösung kann das Nebenprodukt, die zweifach chlorierte Spezies **89**, als beigefarbener Feststoff isoliert werden.

¹H-NMR (300.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.88-6.91 (dt, ³J_{HH} = 8.03 Hz, ⁴J_{HH} = 1.01 Hz, 1 H; CH-4), 6.97-7.02 (ddd, ³J_{HH} = 4.94 Hz, ⁴J_{HH} = 1.03 Hz, 1H; CH-3), 7.26-7.45 (m, 8 H; PCHS + CH-2 + CH_{PPh,meta}), 7.47-7.61 (m, 3 H; CH_{SPh,meta,para}), 7.74-7.78 (m, 2 H; CH_{SPh,ortho}), 7.92-8.01 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}), 8.09-8.18 (m, 2 H; CH_{PPh,ortho}), 8.30-8.33 (dq, ³J_{HH} = 4.94 Hz, ⁴J_{HH} = 0.90 Hz, 1 H; CH-5).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 64.6 (d, ¹J_{PC} = 41.9 Hz; PCHS), 121.7 (CH-3), 122.6 (CH-4), 128.7 (d, ³J_{PC} = 8.50 Hz; CH_{PPh,meta}), 128.9 (d, ³J_{PC} = 12.3 Hz; CH_{PPh,meta}), 130.2 (CH_{SPh,ortho}), 131.4 (d, ¹J_{PC} = 44.6 Hz; C_{PPh,ipso}), 131.9 (d, ²J_{PC} = 10.5 Hz; CH_{PPh,ortho}), 132.4 (d, ⁴J_{PC} = 3.07 Hz; CH_{PPh,para}), 132.6 (d, ¹J_{PC} = 72.3 Hz; C_{PPh,ipso}), 132.7 (d, ⁴J_{PC} = 3.16 Hz; CH_{PPh,para}), 132.9 (d, ²J_{PC} = 10.8 Hz; CH_{PPh,ortho}), 134.4 (CH_{SPh,meta}), 137.4 (CH_{SPh,para}), 139.1 (CH-5), 153.1 (C_{SPh,ipso}).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 44.0.

5.2.36 UMSETZUNG VON **83** MIT 4,4'-Dipyridyldisulfid



In einem *J. Young*-NMR-Rohr werden 60.0 mg (53.9 μmol) Carbenoid **83** und 6.00 mg (27.0 μmol) 4,4'-Dipyridyldisulfid in 1 mL trockenem THF gelöst und der Reaktionsverlauf ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach sechs Stunden ist die Umsetzung der Edukte zu zwei neuen Produkten (δ_P = 62.5 und 48.3 ppm) komplett, wobei eine

Bestimmung des genauen Verhältnisses nicht möglich ist, da bereits ein Teil des Produktes aus der Lösung als Feststoff ausfällt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O (nicht getrocknet und nicht entgast!) gewaschen; dabei fällt ein farbloser Feststoff aus, bei dem es sich um Verbindung **90'** handelt. Aufgrund zusätzlicher Verunreinigungen konnte **90'** bisher nicht sauber isoliert und vollständig charakterisiert werden.

5.2.37 DEHYDROKUPPLUNGEN VON PHOSPHANEN MIT **83**

Allgemeine Vorschrift: In einem *J. Young*-NMR-Röhrchen werden 10.0 mg (8.98 μmol) Cabenoid 3 und 35.9 μmol des jeweiligen Phosphans (**91**, **93-97**) eingewogen und in 0.6 mL

EXPERIMENTELLER TEIL

trockenem THF gelöst. Der bei Raumtemperatur ablaufende Reaktionsprozess wird mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Reaktionszeiten und Ausbeuten sind Tab. 3.7.5. / Kap. 3.7. zu entnehmen.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3241.
- [2] K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 282, 345.
- [3] R. West, E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1739.
- [4] (a) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 610.
(b) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 696.
- [5] H.-J. Gais, J. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 978.
- [6] (a) J. F. K. Müller, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2182; (b) G. Linti, A. Rodig, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4503.
- [7] (a) A. Kasani, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1483;
(b) C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2939.
- [8] K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 14399.
- [9] (a) T. Cantat, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, 25, 4965;
(b) O. J. Cooper, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5570; (c) L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3825; (d) M. Demange, L. Boubekur, A. Auffrant, N. Mézailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1745; (e) V. H. Gessner, D. Uhrich, F. Meyer, M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16729.
- [10] P. Schröter, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 11223.
- [11] (a) K. W. Henderson, A. R. Kennedy, D. J. MacDougall, D. Shanks, *Organometallics* **2002**, 21, 606. (b) D. MacDougall, A. R. Kennedy, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Dalton Trans.* **2005**, 12, 2084.
- [12] (a) R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805; (b) R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Commun.* **2000**, 481.
- [13] N. D. Jones, G. Lin, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2003**, 22, 2832.
- [14] (a) N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5485. (b) T. Cantat, N. Mézailles, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957. (c) S. T. Liddle, D. P. Mills, A. Wooles, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 36, 29. (d) S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1252; (e) T. K. Panda, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2782; (f) S. T. Liddle, D. P. Mills, A. J. Wooles, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2164; (g) G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387; (h) O. T. Summerscales, J. C. Gordon, *RSC Adv.* **2013**, 3, 6682.
- [15] L. Orzechowsky, G. Jansen, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3825.
- [16] (a) L. A. Shimp, R. J. Lagow, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 2311; (b) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J. W. Chinn, Jr., F. J. Landro, R. J. Lagow, B. Luke, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4275; (c) F. J. Landro, J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. M. Newman, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7345.
- [17] K. L. Hull, I. Carmichael, B. C. Noll, K.W. Henderson, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3939.
- [18] (a) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320; (b) T. Stey, D. Stalke, *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Eds.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, UK, **2004**, 47.

LITERATURVERZEICHNIS

- [19] (a) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901; (b) J. Henn, D. Leusser, D. Stalke, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2317; (c) N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563; (d) B. Dittrich, T. Koritsánsky, M. Grosche, W. Scherer, R. Flaig, A. Wagner, H. G. Krane, H. Schmidt, H. Kessler, C. Riemer, A. M. M. Schreurs, P. Luger, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 721; (e) W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072.
- [20] (a) A. Streitwieser Jr., J. E. Williams Jr., S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778; (b) A. Streitwieser Jr., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 1; (c) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, C25; (d) R. J. Bushby, H. L. Steel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1990**, 1143; (e) F. M. Bickelhaupt, M. Sol, C. Fonseca Guerra, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, *2*, 965; (f) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893; (g) K. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8765; (h) F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923; (i) C. Lambert, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
- [21] O. J. Cooper, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5570.
- [22] J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 445.
- [23] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419.
- [24] F. Meier, *Bachelorarbeit*, Universität Würzburg, **2012**.
- [25] K. L. Hull, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Organometallics* **2006**, *25*, 4072.
- [26] J. Guo, J.-S. Lee, M.-C. Foo, K.-C. Lau, H.-W. Xi, K. Hwa Lim, C.-W. So, *Organometallics*, **2010**, *29*, 939.
- [27] L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676.
- [28] L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 2144.
- [29] L. Orzechowski, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 5501.
- [30] D. J. Mindiola, J. Scott, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 15.
- [31] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage, Teubner Verlag, **2003**, S. 326.
- [32] U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141.
- [33] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [34] (a) R. P. K. Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4226; (b) G. Lin, N. D. Jones, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4054. (c) M. T. Gamer, M. Rastätter, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2269; (d) V. Cadierno, J. Díez, J. García-Álvarez, J. Gimeno, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics* **2004**, *23*, 2421; (e) K. Aparna, R. P. Kamalsh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4400; (f) R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2001**, *19*, 3462; (g) S. T. Liddle, J. McMaster, J. C. Green, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 1747.
- [35] (a) O. J. Cooper, D. P. Mills, J. McMaster, F. Moro, E. S. Davies, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2383; (b) G. Ma, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G.

LITERATURVERZEICHNIS

- Cavell, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6500; (c) K. Aparna, M. J. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726; (d) D. P. Mills, O. J. Cooper, F. Tuna, E. J. L. McInnes, E. S. Davies, J. McMaster, F. Moro, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10047; (e) D. P. Mills, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics* **2009**, *28*, 6771; (f) M. Gregson, E. Lu, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13254; (g) A. J. Wooles, O. J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics* **2010**, *29*, 2315; (h) O. J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5074; (i) O. J. Cooper, D. P. Mills, J. McMaster, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7071; (j) D. P. Mills, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics* **2013**, *32*, 1239.
- [36] (a) T. Cantat, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, *25*, 6030; (b) T. Cantat, T. Arliguie, A. Noël, P. Thuéry, M. Ephritikhine, P. Le Floch, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963; (c) J.-P. Tourneux, J.-C. Berthet, P. Thuéry, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2010**, 2494; (d) A. Buchard, A. Auffrant, L. Ricard, X. F. Le Goff, R. H. Platel, C. K. Williams, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 10219; (e) T. Cantat, N. Mézailles, Y. Jean, P. Le Floch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6382; (f) T. Cantat, M. Demange, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 4838; (g) T. Cantat, F. Jaroschik, F. Nief, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2005**, 5178; (h) M. Fustier, X. F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13108; (i) T. Cantat, F. Jaroschik, L. Ricard, P. Le Floch, F. Nief, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, *25*, 1329; (j) J.-C. Tourneux, J.-C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6162; (k) J.-C. Tourneux, J.-C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2011**, *30*, 2957; (l) M. Fustier-Boutignon, H. Heuclin, X. F. Le Goff, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3306; (m) J.-C. Tourneux, J.-C. Berthet, P. Thuéry, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2494; (n) V. H. Gessner, J. Becker, K.-S. Feichtner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1841.
- [37] H. Heuclin, X. F. Le Goff, N. Mézailles, *Chem Eur. J.* **2012**, *18*, 16136.
- [38] C. Elschenbroich, *Organometalchemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 4. Auflage, **2003**, 421-423.
- [39] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428.
- [40] Beispiele für weitere Berechnungen zu Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen: (a) G. Occhipinti, V. R. Jensen, *Organometallics* **2011**, *30*, 3522; (b) G. Occhipinti, H.-R. Bjørsvik, V. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6952; (c) G. Frenking, M. Solà, S. F. Vyboishchikov, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178; (d) M. Cases, G. Frenking, M. Duran, M. Solà, *Organometallics* **2002**, *21*, 4182; (e) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.
- [41] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 158.
- [42] E. Nicolas, B. Martin-Vaca, N. Mézailles, D. Bourissou, L. Maron, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4068.
- [43] D. P. Mills, L. Soutar, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14379.

LITERATURVERZEICHNIS

- [44] J. Becker, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, *33*, 1310.
- [45] (a) L. P. Spencer, S. Winston, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2004**, *23*, 3372; (b) C. Romain, B. Heinrich, S. B. Laponnaz, S. Dagorne, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2213; (c) C. Romain, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2198; (d) D. Zhang, H. Aihara, T. Watanabe, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 234; (e) M. Niehues, G. Erker, G. Kehr, P. Schwab, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2002**, *21*, 3905.
- [46] (a) M. D. Fryzuk, P. B. Duval, S. S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2478; (b) M. D. Fryzuk, P. B. Duval, S. S. S. H. Mao, S. J. Rettig, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1707; (c) R. Beckhaus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 686; (d) R. Beckhaus, C. Santamaría, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 81.
- [47] *Multinuclear NMR* (Ed.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**.
- [48] (a) T. Wang, C. Prankevicius, C. L. Lund, M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Organometallics*, **2013**, *32*, 2168; (b) J. Witt, A. Pothig, F. E. Kühn, W. Baratta, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4042; (c) O. Ablialimov, M. Kędziorek, C. Torborg, M. Malinska, K. Wozniak, K. Grela, *Organometallics*, **2012**, *31*, 7316; (d) B. K. Keitz, J. Bouffard, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8498; (e) C. Slugovc, B. Perner, F. Stelzer, K. Mereiter, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3622; (f) R. Armstrong, C. Ecott, E. Mas-Marz, M. J. Page, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics*, **2010**, *29*, 991.
- [49] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428.
- [50] (a) R. Maity, S. Hohloch, C.-Y. Su, M. van der Meer, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2014**, *25*, 9952; (b) G. Choi, H. Tsurugi, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13149; (c) J. E. V. Valpuesta, E. Álvarez, J. López-Serrano, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13149.
- [51] E. Khaskin, M. A. Iron, L. J. W. Shimon, J. Zhang, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8542.
- [52] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin 102. Auflage. **2007**.
- [53] (a) J. Y. K. Tsang, K. S. Chan, *Can. J. Chem.* **2011**, *89*, 1506; (b) E. Morgan, D. F. MacLean, R. McDonald, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14234.
- [54] N. S. M. Mokhtaruddin, T. B. S. A. Ravoof, M. I. M. Tahir, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr.* **2015**, *71 (4)*, 253.
- [55] (a) M. A. Rankin, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6390; (b) M. Okazaki, N. Yamahira, J. Josephus G. Minglana, H. Tobita, *Organometallics* **2004**, *23*, 4531; (c) A. L. Osipov, S. M. Gerdov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2005**, *24*, 587; (d) M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11115.
- [56] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg + Teubner Verlag, 2. Auflage, **2010**.
- [57] P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640.

LITERATURVERZEICHNIS

- [58] M. Stosur, T. Szymańska-Buzar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 286, 98.
- [59] (a) C. Lee, J. Zhou, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3560; (b) M. A. Esteruelas, M. Olivan, A. Velez, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12108.
- [60] A. Takaoka, A. Mendiratta, J.C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15517.
- [61] (a) K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11358; (b) P. L. Callaghan, R. Fernández-Pacheco, N. Jasim, S. Lachaize, T. B. Marder, R. N. Perutz, E. Rivalta, S. Sabo-Etienne, *Chem. Commun.* **2004**, 242.
- [62] (a) S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartzburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, 324, 74; (b) R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9948; (c) R. Langer, G. Leituss, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2168; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2120; (d) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 588.
- [63] (a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7562; (b) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2521; (c) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4916.
- [64] L.-P. He, T. Chen, D.-X. Xue, M. Eddaoudi, K.-W. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700, 202.
- [65] Beispiele für Transferhydrierungsreaktionen: (a) W. Baratta, E. Herdtweck, K. Siega, M. Toniutti, P. Rigo, *Organometallics* **2005**, 24, 1660; (b) W. Du, Q. Wang, L. Wang, Z. Yu, *Organometallics* **2014**, 33, 974; (c) T. Ohkuma, C. A. Sandoval, R. Srinivasan, Q. Lin, Y. Wei, K. MuLiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8288; (d) W. Baratta, G. Chelucci, E. Herdtweck, S. Magnolia, K. Siega, P. Rigo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7651; (e) H. Vázquez-Villa, S. Reber, M. A. Ariger, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9141; (f) J. Witt, A. Pöthig, F. E. Kühn, W. Baratta, *Organometallics* **2013**, 32, 4042; (h) S.-F. Hsu, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4242.
- [66] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- [67] P. A. Dub, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2604.
- [68] J. Ekström, J. Wettergren, H. Adolfsson, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1609.
- [69] A. R. Surrey, *Name Reactions in Organic Chemistry*, 2nd Edition, Academic Press, **1961**.
- [70] L. T. Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4305.
- [71] (a) L. E. Doyle, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2187; (b) R. J. Burford, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2012**, 31, 2949.
- [72] O. Rivada-Wheelaghan, M. Roselló-Merino, M. A. Ortuño, P. Vidossich, E. Gutiérrez-Puebla, A. Lledós, S. Conejero, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4257.
- [73] O. J. Cooper, D. P. Mills, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 14275.
- [74] P. Pyyllä, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770.
- [75] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4256.

LITERATURVERZEICHNIS

- [76] (a) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697; (b) G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081.
- [77] T. Cantat, X. Jacques, L. Ricard, X.-F. Le Goff, N. Mézailles, P. Le Floch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6051.
- [78] (a) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 844; (b) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845; (c) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, R. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046; (d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308; (e) D. Seebach, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1083.
- [79] S. Molitor, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11858.
- [80] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793.
- [81] Gruppe 14-Verbindungen: (a) C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11; (b) R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H.-G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12988; (c) C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059. (d) H.-G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047-7055; (e) H.-G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757; (f) A. E. Wetherby, N. T. Mucha, R. Waterman, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1404; (g) T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9931; (h) R. Waterman, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9625.
- [82] Gruppe 13-Verbindungen: (a) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 563; (b) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Güthlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605; (c) M. A. Huertos, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7185; (d) H. Braunschweig, F. Güthlein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613.
- [83] Reviews zu P–P-Kupplungsreaktionen: (a) S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1482; (b) R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 4929; (c) D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 314; (d) R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, 18.
- [84] (a) M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12645; (b) J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696.
- [85] (a) F. Basuli, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170; (b) R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H.-G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12 988; (c) S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307; (d) R. Waterman, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2926; (e) L.-B. Han, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13698; (f) V. P. W. Bohm, M. Brookhart, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4694; (g) Y Zhou, S. Yin, Y. Gao, Y. Zhao, M. Goto, L.-B. Han, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6852–6855; (h) R. Waterman, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2492.
- [86] V. Naseri, R. J. Less, R. E. Mulvey, M. McPartlin, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5000.
- [87] S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15517.

LITERATURVERZEICHNIS

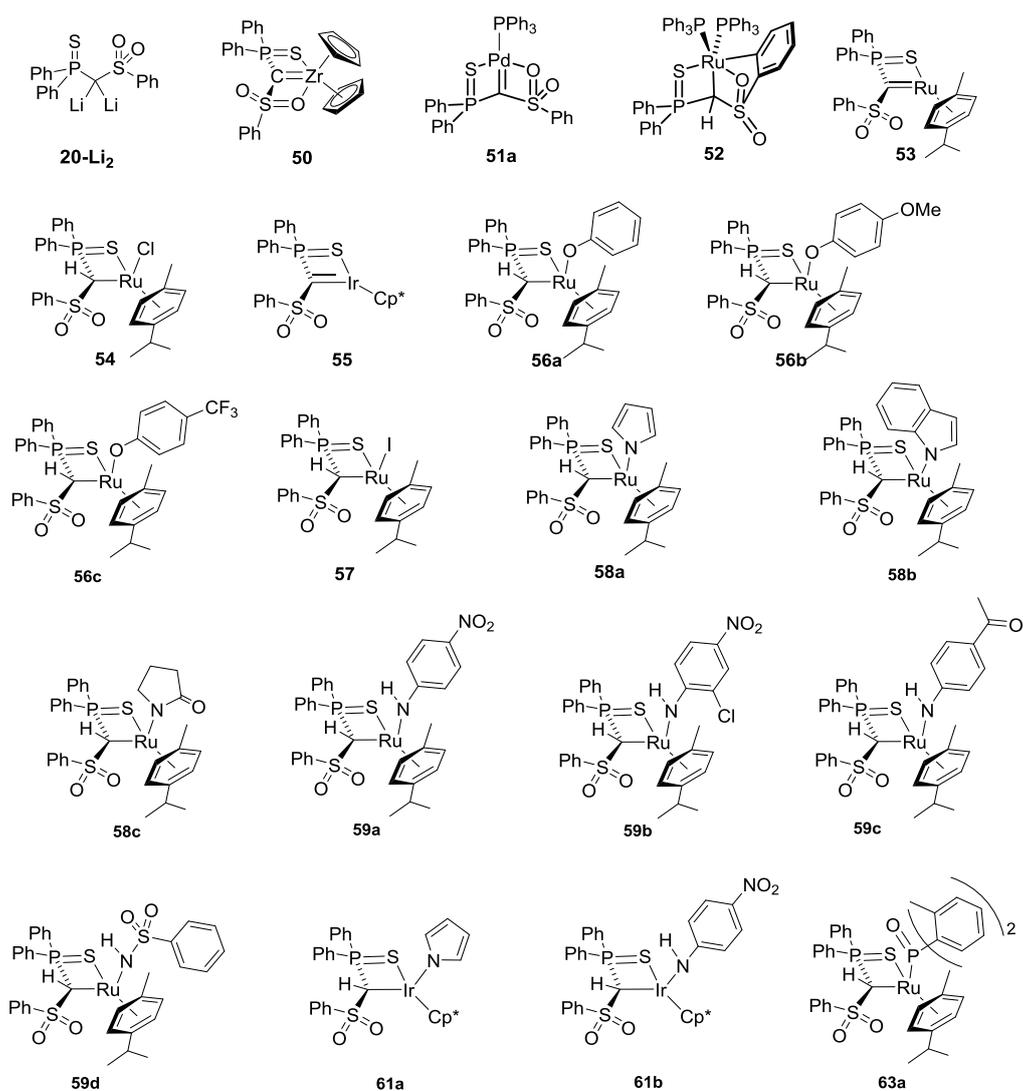
- [88] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [89] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [90] (a) T. V5.10, <http://www.turbomole.com>; (b) R. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kçemel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; (c) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; d) M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746.
- [91] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- [92] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute* **2001**, University of Wisconsin, Madison, NBO Version 5.0.
- [93] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute* University of Wisconsin, Madison, NBO Version 3.1.
- [94] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, *Semichem Inc.* **2009**, Shawnee Mission KS.
- [95] P. Schröter, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2012**.
- [96] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- [97] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.
- [98] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4277.
- [99] F. Lindl, *Bachelorarbeit*, Universität Würzburg, **2012**.

7 ANHANG

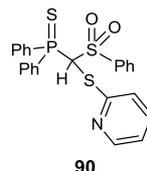
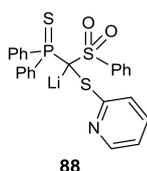
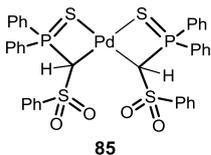
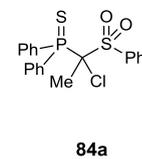
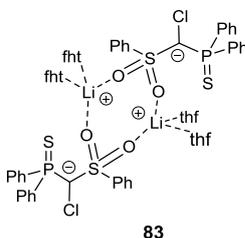
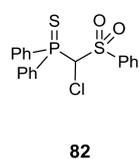
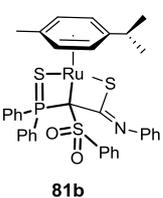
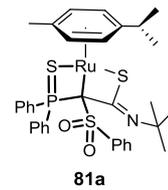
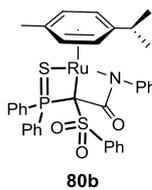
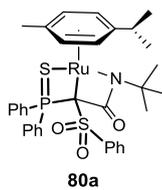
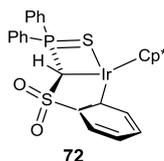
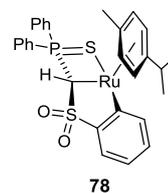
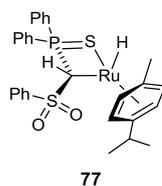
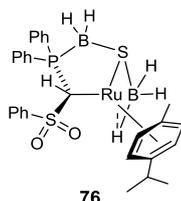
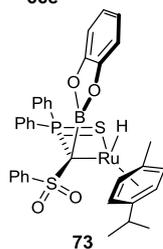
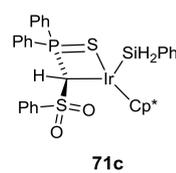
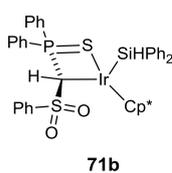
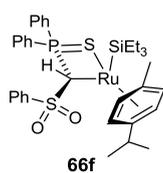
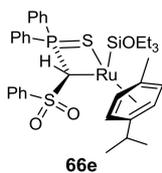
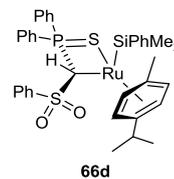
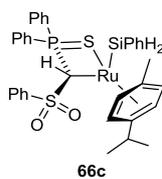
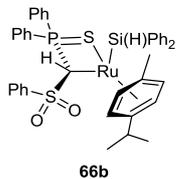
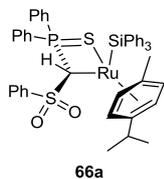
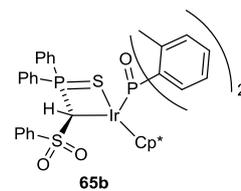
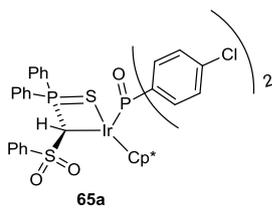
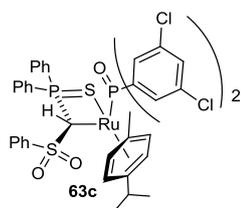
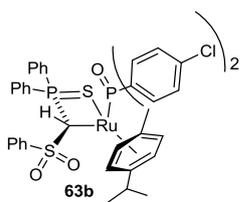
7.1 RÖNTGENSTRUKTURANALYTISCHE DATEN

Die röntgenstrukturanalytischen Daten der vorliegenden Arbeit befinden sich auf der beigelegten CD.

7.2 VERZEICHNIS ZENTRALER VERBINDUNGEN



ANHANG



CURRICULUM VITAE

VORTRÄGE UND POSTERPRÄSENTATIONEN

- 6) J. Becker, V. H. Gessner
On the non-innocent ligand behavior of a Methandiide ligand in a Ruthenium Carbene Complex.
GDCh-Wissenschaftsforum 2015, Dresden, **2015**, Poster *AN045*.
- 5) J. Becker, V. H. Gessner
A sulfonyl substituted Methandiide as non-innocent ligand in an Iridium Carbene Complex.
13th Ferrocene Colloquium 2015, Leipzig, **2015**, Vortrag.
- 4) J. Becker, V. H. Gessner
A Methandiide as non-innocent ligand in Ruthenium Carbene Complexes.
Wöhler-Tagung 2014, Saarbrücken, **2014**, Posterpräsentation.
- 3) J. Becker, V. H. Gessner
A Methandiide as non-innocent ligand in Ruthenium Carbene Complexes.
5th EuCheMS Chemistry Congress 2014, Istanbul, **2014**, Vortrag.
- 2) J. Becker, V. H. Gessner
Ein Sulfonyl-substituiertes Methandiid als Ligand in Übergangsmetallkomplexen.
GDCh-Wissenschaftsforum 2013, Darmstadt, **2013**, Poster *WÖH019*.
- 1) J. Becker, V. H. Gessner
A Sulfonyl Substituted Methandiide and its Application in Transition Metal Chemistry.
EUCOMC XX, St. Andrews, Schottland, 2013, Poster *P19A*.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

**Methandiid-basierte Carbenkomplexe:
Von ihrer Synthese und elektronischen Struktur zur Anwendung in
Bindungsaktivierungsreaktionen und katalytischen Umsetzungen**

selbstständig 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, 06.09.2015

Julia Weismann

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich in meiner Dissertation

**Methandiid-basierte Carbenkomplexe:
Von ihrer Synthese und elektronischen Struktur zur Anwendung in
Bindungsaktivierungsreaktionen und katalytischen Umsetzungen**

bei Abbildungen aus Journalen das Copyright von den Verlagen bzw. vom Autor eingeholt habe.

Würzburg, 06.09.2015

Julia Weismann