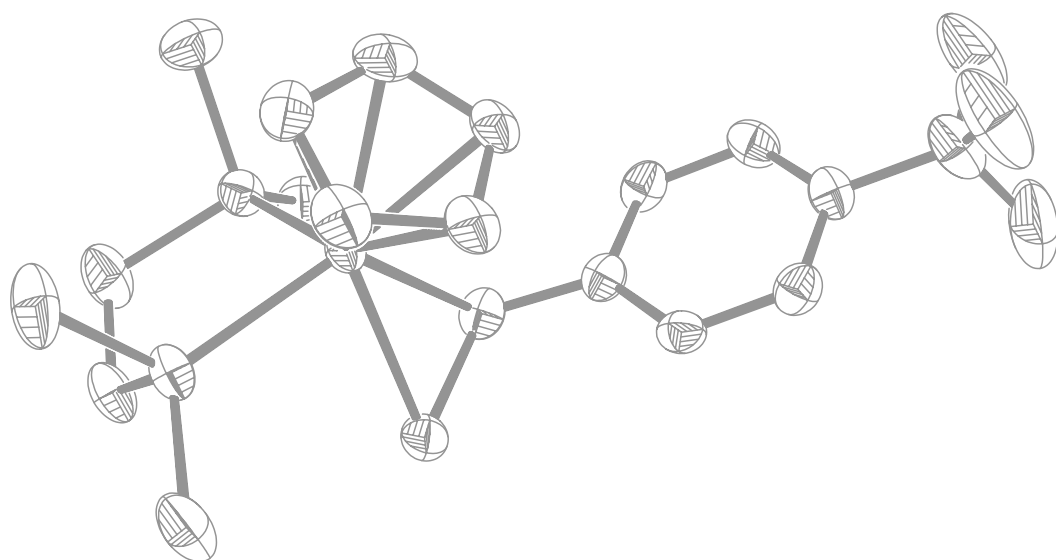


# Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe: Synthese, Struktur und C-C-Verknüpfungsreaktionen

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

vorgelegt von  
Christian Eichhorn  
aus Dettelbach



Würzburg 2003

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

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

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

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

der Dissertation

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_

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

## Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe: Synthese, Struktur und C-C-Verknüpfungsreaktionen,“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder 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.

Dettelbach, den .....

.....  
Christian Eichhorn

## Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. W. A. Schenk für die stets gewährte Unterstützung sowie die überaus lehr- und hilfreichen Diskussionen. Ich danke ihm herzlich für seine Geduld und den gewährten Freiraum bei der Bearbeitung dieses außerordentlich interessanten Themas, sowie die Begeisterung, den Ansporn und die guten Anregungen für meine Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für das ausgezeichnete und produktive Klima. Besonders erwähnen und bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl. Chem. S. Dilsky für sein stets offenes Ohr auch bei den abstrusesten Probleme sowie für seine Freundschaft und die Rolle als tapferer Gegner beim "ischen", selbst wenn einem die Chemie mal wieder spanisch vorkam.

Für ihr großes Engagement im Rahmen ihrer F-Praktika möchte ich mich bei Frau M. Kilian, Frau A. Asensio und Herrn Dipl. Chem. T. Göbel bedanken. An dieser Stelle sollen Frau C. Held (magische Kristalle) und Herr Dipl. Chem. F. Fischer, der sich durch sein großes Interesse für die wirklich wichtigen Dinge des Lebens auszeichnet, namentlich nicht fehlen.

Ein dickes Dankeschön auch an alle Mitglieder des Arbeitskreis Stalke für ihre geduldige Einweisung in die Geheimnisse und scheinbar unendlichen Tücken der Röntgenstrukturanalyse.

Weiterhin gilt mein Dank allen guten Analytik- und Technikgeistern im Hause, die stets hilfsbereit waren, wenn man sie rief.

Von Herzen bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, ohne deren materielle und moralische Unterstützung manches nicht möglich gewesen wäre.

Last but not least ein großes Dankeschön an Andrea für ihre Geduld und ihr Verständnis für so manches Opfer im Dienste der Wissenschaft, denn es gibt auch ein Leben neben der Chemie.

*Let us examine a crystal ... the equality of the sides pleases us; that of the angles doubles the pleasure. On bringing to view a second face in all respects similar to the first, this seems to be squared; and bringing into view a third, it appears to be cubed, and so on.*

*Edgar Allan Poe 1843*

## Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

W. A. Schenk, S. Dilsky, C. Eichhorn, M. Stemmler, B. Wolfsberger, *IV. International Symposium of the SFB 347*, 20. – 22. September **2000**, Universität Würzburg.  
„Transition Metal Complexes of Aliphatic, Aromatic, and  $\alpha,\beta$ - Unsaturated Thioaldehydes“

W. A. Schenk, C. Eichhorn, M. Stemmler, *GDCh-Jahrestagung Chemie*, 23. – 29. September **2001**, Universität Würzburg.  
„Additionreaktionen an kationischen Thioaldehyd-Komplexen des Rutheniums“

C. Eichhorn, W. A. Schenk, *XX. International Conference on Organometallic Chemistry*, 7. - 12. Juli **2002**, Corfu (Griechenland).  
„Nucleophilic Addition to Cationic Ruthenium Complexes of Aromatic and Heterocyclic Thioaldehydes“

I. Hegelmann, A. Beck, C. Eichhorn, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 339 – 347.  
"Alkylzinc Complexes with Achiral and chiral monoanionic N,N,O Heteroscorpionate Ligands“

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand.....	3
2.1	Freie Thioaldehyde und Thioketone .....	3
2.1.1	Eigenschaften.....	3
2.1.2	Synthese.....	4
2.1.3	Reaktionen .....	5
2.2	Thiocarbonyl-Komplexe .....	7
2.2.1	Eigenschaften.....	7
2.2.2	Synthese.....	9
2.2.3	Reaktionen .....	15
3	Aufgabenstellung.....	20
4	Diskussion der Ergebnisse .....	21
4.1	Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexe .....	21
4.1.1	Synthese.....	21
4.1.2	Struktur von [CpRu(dppf)SH] ( <b>4</b> ) .....	23
4.2	Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe.....	24
4.2.1	Synthese.....	24
4.2.2	Struktur von [CpRu(dppe)(SCH <sub>2</sub> - <i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] ( <b>32</b> ) .....	30
4.3	Koordinationsweise der Thioaldehyd-Liganden .....	32
4.3.1	( $\eta^1/\eta^2$ )-Koordinationsgleichgewichte in Lösung.....	32
4.3.2	( $\eta^1/\eta^2$ )-Koordination im Kristall.....	33
4.3.3	Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )]PF <sub>6</sub> ( <b>23</b> ).....	33
4.3.4	Struktur von [CpRu(dmpe)( $\eta^2$ -SC(H)- <i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )]BPh <sub>4</sub> ( <b>30</b> ).....	35
4.3.5	Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NH)]PF <sub>6</sub> ( <b>13</b> ) .....	37
4.3.6	Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N)] ( <b>14</b> ).....	39
4.3.7	Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )]PF <sub>6</sub> ( <b>15</b> ) .....	40
4.4	Nucleophile Addition an Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe .....	42
4.4.1	Addition von Acetylaceton .....	43

4.4.2	Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> [CH(C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ])] ( <b>89</b> ).....	49
4.4.3	Addition von Methylacetylaceton .....	50
4.4.4	Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> [C(CH <sub>3</sub> )(C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ])] ( <b>45</b> ) .....	54
4.4.5	Addition von Dimedon.....	55
4.4.6	Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)- <i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [C(H)C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ])] ( <b>49</b> ).....	60
4.4.7	Addition von Malonsäurediethylester .....	61
4.4.8	Addition von Methylmalonsäurediethylester .....	66
4.4.9	Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> [C(CH <sub>3</sub> )(C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ])] ( <b>68</b> ). .....	70
4.4.10	Addition von Malonsäuredinitril.....	71
4.4.11	Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> [C(H)(CN) <sub>2</sub> ])] ( <b>73</b> ). .....	72
4.4.12	Addition von tert-Butylacetoacetat .....	74
4.4.13	Addition von Metallorganen.....	75
4.4.14	Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O[CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ])] ( <b>78</b> ) .....	77
4.4.15	Intramolekulare Addition .....	79
4.4.16	Struktur von [CpRu(P[CHP](SC)(H)-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] ( <b>79</b> ).....	81
4.4.17	Addition von Methanolat .....	82
4.4.18	Addition von Lithiumorganen.....	83
4.4.19	Addition von Sulfonderivaten .....	85
4.4.20	Addition von Enaminen.....	86
4.4.21	Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> [C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N])]PF <sub>6</sub> ( <b>83</b> ).....	88
4.4.22	Demetallierungsreaktionen .....	90
5	Experimenteller Teil .....	92
5.1	Arbeitsmethoden.....	92
5.1.1	Generelle Versuchsdurchführung .....	92
5.1.2	Analytische Methoden .....	92
5.1.3	Spektroskopische Methoden .....	92
5.1.4	Ausgangsverbindungen.....	93
5.2	Beschreibung der Versuche .....	93
5.2.1	Darstellung eines Hydrogensulfid-Komplexes .....	93
5.2.2	Darstellung der Thioaldehyd-Komplexe.....	94



5.2.3	Nucleophile Addition von Natriumacetylacetonat.....	106
5.2.4	Nucleophile Addition von Natriummethylacetylaceton .....	110
5.2.5	Nucleophile Addition von Natriumdimedonat .....	117
5.2.6	Nucleophile Addition von Natriummalonsäurediethylester .....	122
5.2.7	Nucleophile Addition von Natriummethylmalonsäurediethylester .....	128
5.2.8	Nucleophile Addition von Natriummalonsäuredinitril.....	136
5.2.9	Nucleophile Addition von Natrium- <i>tert</i> -butylacetoacetat .....	137
5.2.10	Addition von Grignard-Reagenzien.....	139
5.2.11	Intramolekulare Cyclisierung .....	141
5.2.12	Nucleophile Addition von Natriummethanolat .....	142
5.2.13	Versuche zur Addition von Lithiumorganylen.....	143
5.2.14	Nucleophile Addition von 1-Cyclohexenyl-1-piperidin .....	144
5.2.15	Demetallierungsreaktionen .....	144
6	Zusammenfassung .....	147
6	Summary .....	159
7	Literaturverzeichnis.....	170
8	Anhang .....	175

## Verzeichnis der Verbindungen

- 1 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]
- 2 [CpRu(dppm)SH]
- 3 [CpRu(dppe)SH]
- 4 [CpRu(dppf)SH]
- 5 [CpRu(dppa)SH]
- 6 [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)SH]
- 7 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH]
- 8 [CpRu(dmpe)SH]
- 9 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 10 [CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 11 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 12 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 13 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)]PF<sub>6</sub>
- 14 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N)]
- 15 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 16 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 17 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]PF<sub>6</sub>
- 18 [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 19 [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 20 [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 21 [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 22 [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]PF<sub>6</sub>
- 23 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 24 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]PF<sub>6</sub>
- 25 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 26 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 27 [CpRu(dppf)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 28 [CpRu(dppa)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 29 [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 30 [CpRu(dmpe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 31 [CpRu(dmpe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>
- 32 [CpRu(dppe)(SCH<sub>2</sub>-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]

- 33 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 34 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 35 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 36 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 37 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 38 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 39 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 40 [CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 41 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 42 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 43 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 44 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 45 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 46 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 47 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 48 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])]
- 49 [CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])]
- 50 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])]
- 51 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])]
- 52 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])]
- 53 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])]
- 54 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])]
- 55 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 56 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 57 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 58 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 59 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 60 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 61 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 62 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 63 [CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 64 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 65 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 66 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]

- 67 [CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 68 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 69 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 70 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 71 [CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 72 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(CN)<sub>2</sub>])]
- 73 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(CN)<sub>2</sub>])]
- 74 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH<sub>3</sub>C(O)CHC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])]
- 75 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[CH<sub>3</sub>C(O)CHC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])]
- 76 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CHCH<sub>2</sub>])]
- 77 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>])]
- 78 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>])]
- 79 [CpRu(P[C(H)P](SC)(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]
- 80 [CpRu(P[C(H)P](SC)(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]
- 81 [CpRu(P[C(H)P](SC)(H)-C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>5</sub>)]
- 82 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[OCH<sub>3</sub>])]
- 83 [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N])]
- 84 CH<sub>3</sub>SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 85 CH<sub>3</sub>SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 86 CH<sub>3</sub>SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 87 CH<sub>3</sub>SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 88 [CpRu(dppe)(I)]
- 89 [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])]
- 90 [{CpRu(dmpe)}<sub>2</sub>(μ-S<sub>2</sub>)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

## Verzeichnis der Abkürzungen

Substanzen:

Cp	Cyclopentadienyl-
Dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
Dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
Dppa	Bis(diphenylphosphino)amin
Dppf	Bis(diphenylphosphino)ferrocen
Dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
Me	Methyl-
Et	Ethyl-
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl-
Ph	Phenyl-
EtOH	Ethanol
THF	Tetrahydrofuran
L	Zwei-Elektronen-Donorligand

Positionen von Substituenten an aromatischen Resten:

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

NMR-Spektren:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
b	verbreitertes Signal
COSY	Correlated Spectroscopy
d.r.	Diastereomerenverhältnis

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

## 1 Einleitung

Schwefel findet sich vielerorts in elementarer Form und wird von der Menschheit seit prähistorischen Zeiten genutzt. In der Tat waren Schwefel und Kohlenstoff die einzigen nichtmetallischen Elemente, die dem Menschen in der Antike bekannt waren. Doch trotz seiner Allgegenwärtigkeit gelang es erst am Ende des 18. Jahrhunderts, ihn als Bestandteil der belebten Materie nachzuweisen.

1781 wurde zum ersten Mal Schwefel von N. Deyeux im Saft der Ampferwurzel gefunden.<sup>[1]</sup> Auch in Knoblauch, Zwiebeln, Milch und vielen weiteren Naturstoffen sind Schwefelverbindungen wie Alkan- und Alken-Thiole als Aroma gebende Komponenten enthalten. Schwefel zählt damit neben Sauerstoff und Stickstoff zu den wichtigsten Heteroatomen in der bioorganischen Chemie. Er findet sich in unterschiedlicher Funktion in zahlreichen pflanzlichen und tierischen Proteinen und essentiellen Aminosäuren wie Cystein.

Aber erst durch Metallionen, die an ein Protein gebunden sind, können die Tertiär- und Quaternärstruktur dieser Makromoleküle mitbestimmt und stabilisiert werden. In der Chemie der Lebensprozesse spielen Metallkoordinationszentren mit vollständiger oder partieller Schwefelkoordination eine entscheidende Rolle.<sup>[2]</sup> Als weiche Liganden im Sinne von Pearson haben die elektronenreichen Schwefelverbindungen eine starke Affinität zu vielen Metallen. Beispiele sind die Redox-Metallproteine des Eisens (z.B. Ferredoxine), der blaue Kupfer-Komplex Plastocyanin, die für die Genexpression verantwortlichen „Zink-Finger“. oder den das Sonnenlicht einfangenden Magnesium-Komplex im Chlorophyll.<sup>[3,4,5]</sup>

Zur wohl bekanntesten schwefelhaltigen Substanzklasse gehört aber das von Alexander Fleming im Jahre 1928 entdeckte Penicillin.<sup>[6]</sup>  $\beta$ -Lactam-Antibiotika wie Penicillin und sein Thiazin-Homologes Cyclosporin sind seit fünfzig Jahren die Hauptstütze der Infektionsbekämpfung. Allerdings haben sich durch den verschwenderischen und fahrlässigen Gebrauch dieser Substanzen rasch Resistenzen entwickelt, vor denen bereits von Anfang an gewarnt wurde. Der Ruf nach neuen und biologisch weniger angreifbaren Biotherapeutika wird daher immer lauter. Das Unwirksamwerden dieser Antibiotika beruht darauf, dass der gespannte Vierring der  $\beta$ -Lactame sehr leicht durch bakterielle  $\beta$ -Lactamasen geöffnet wird, wenn diese an ihn herankommen können.<sup>[7,8]</sup> Die Suche nach neuen Vertretern dieser Substanzklasse hat des-

halb nichts von ihrer Attraktivität eingebüßt. Umso mehr erstaunt es, dass es erst in den letzten Jahren gelungen ist, den Biosyntheseweg des Penicillins aufzuklären.<sup>[9]</sup> Ein entscheidender Schlüsselschritt ist hierbei die intramolekulare Oxidation des Thiolat-Liganden zum metallkoordinierten Thioaldehyd.<sup>[10,11]</sup> Die Koordination an das Metallzentrum ist notwendig, um den hochreaktiven Thioaldehyd sterisch und elektronisch zu stabilisieren. Es ist daher von großer Bedeutung für diese biologisch wichtigen Metallzentren mit Schwefelkoordination Modellkomplexe zu entwickeln. Sie tragen wesentlich zum Verständnis von Struktur, Bindung und Funktion der natürlichen Reaktionszentren bei. Mit der Synthese von Thioaldehyd-Komplexen und deren Umsetzung zu hochfunktionalisierten Thiolat-Komplexen beschäftigt sich diese Arbeit.



## 2 Kenntnisstand

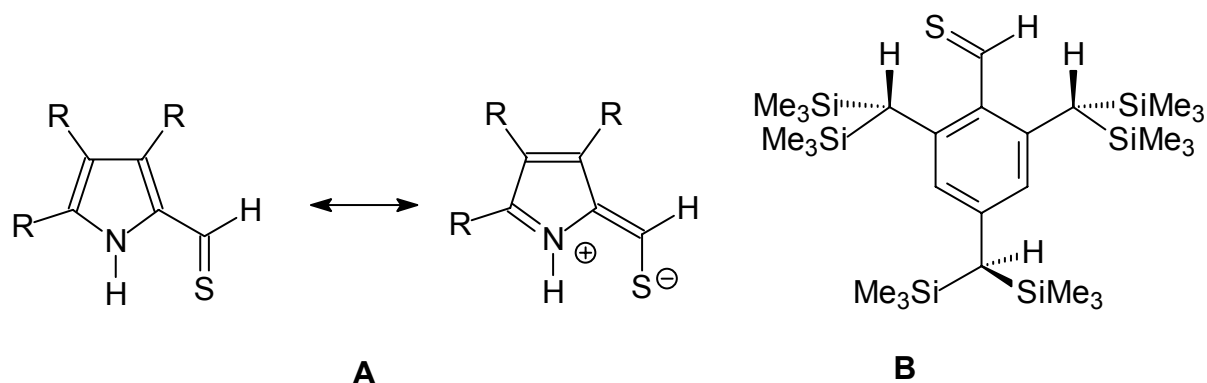
### 2.1 Freie Thioaldehyde und Thioketone

#### 2.1.1 Eigenschaften

Zum ersten Mal wurde über die Instabilität von Thioaldehyden am Ende des 19. Jahrhunderts berichtet. Schon damals ist die Bildung von Trimeren und Oligomeren über die Bestimmung der Molmasse nachgewiesen worden. So konnten Baumann und Fromm zeigen, dass es sich bei dem vermeintlichen „Laurents Thioaldehyd“<sup>[12]</sup> in Wirklichkeit um Oligomere des Thiobenzaldehyds handelt.<sup>[13]</sup>

Heute weiß man, dass Thiobenzaldehyd nur bei Temperaturen von 77 K stabil ist und schon ab 110 K polymerisiert. Um Thioaldehyde überhaupt unter Laborbedingungen untersuchen zu können, müssen diese thermodynamisch durch Mesomerieeffekte oder kinetisch stabilisiert werden. Daher gelang es erst 1982, Thioaldehyde mit sperrigen Substituenten zu isolieren.<sup>[14]</sup> In Beispiel **A** (Gleichung 1) übt das Stickstoffatom des Heterocyclus einen stabilisierenden Effekt aus,<sup>[15,16]</sup> während in Beispiel **B** (Gleichung 1) die Thioaldehydfunktion durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten stabilisiert wird.<sup>[17]</sup>

Gleichung 1:



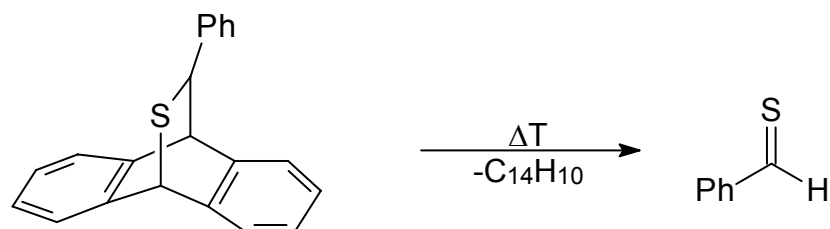
Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung besteht in der Koordination an Übergangsmetalle. Grund für die hohe Reaktivität der Thiocarbonylfunktion ist die wesentlich schlechtere Überlappung der  $2p(\text{C})$ - $3p(\text{S})$ - $\pi$ -Orbitale im Vergleich zur  $2p(\text{C})$ - $2p(\text{O})$ - $\pi$ -Überlappung entsprechender Aldehyde. So neigen Thioaldehyde mit einem  $\alpha$ -ständigen Proton deutlich ausgeprägter zur Ausbildung von Enthiolen als entsprechenden Oxoverbindungen. Gegenüber der  $p_{\pi}$ - $p_{\pi}$  C=S-Bindung ist die C=C-Bindung

thermodynamisch begünstigt. Da auch der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO mit 2.44 eV deutlich geringer ausfällt als bei den sauerstoffanaloge Verbindungen (3.63 eV),<sup>[18]</sup> ergibt sich daraus durch das tief liegende LUMO eine erhöhte Elektrophilie und durch das energetisch höhere HOMO eine gesteigerte Nucleophilie der Thiocarbonylfunktion.<sup>[19]</sup> Zudem unterscheiden sich Kohlenstoff und Schwefel kaum in ihrer Elektronegativität,<sup>[20]</sup> was den ambiphilen Charakter der C=S-Bindung zusätzlich verstärkt.

### 2.1.2 Synthese

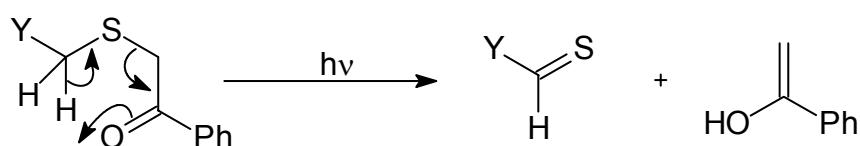
Bedingt durch die hohe Reaktivität und die geringe Stabilität der C=S-Bindung gestaltet sich die Darstellung und Charakterisierung von Thioaldehyden entsprechend aufwendig. Abfangreaktionen mit konjugierten Dienen wurden entwickelt, um Thioaldehyd-Verbindungen einfacher und gezielter handhaben und isolieren zu können. Durch Retro-Diels-Alder-Reaktion können die Thioaldehyde bei Bedarf aus den Cycloadditionsprodukten wieder freigesetzt und synthetisch genutzt werden.<sup>[21,22]</sup>

Gleichung 2:



Eine gute Methode zur *in situ* Darstellung von Thioaldehyden ist die von Vedejs vorgeschlagene photoinduzierte Zersetzung von  $\alpha$ -Thioacetophenonen. Diese nach einem Norrish-Typ-II-Mechanismus ablaufende Reaktion ist ein bequemer und vielseitiger Zugang zu hochreaktiven Thioaldehyden aus einfachen Vorläufermolekülen.<sup>[23]</sup>

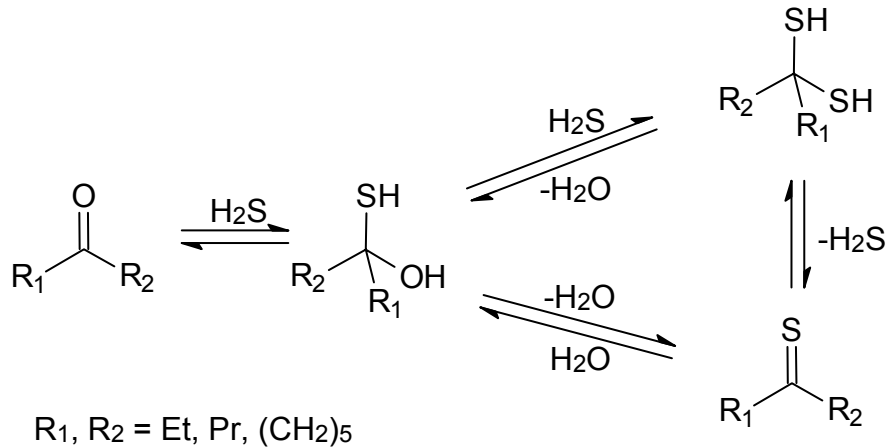
Gleichung 3:



Eine weitere und wegen der guten Verfügbarkeit von Carbonyl-Verbindungen sehr häufig verwendete Syntheseroute ist der direkte O/S-Austausch durch  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3$ ,

$P_4S_{10}$  oder das in organischen Solventien gut lösliche Lawesson's Reagenz.<sup>[24,25,26]</sup> Durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen lassen sich so auch hochreaktive Dialkylthioketone ohne große Beeinträchtigung durch Nebenreaktionen darstellen.<sup>[27]</sup>

Gleichung 4:

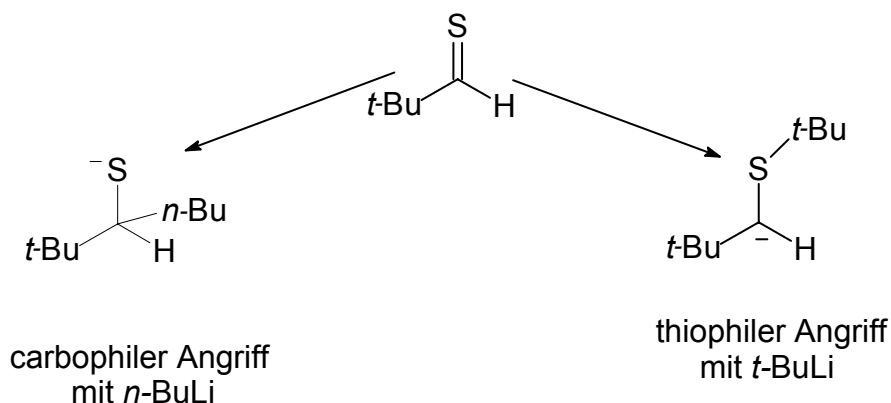


Darüber hinaus existiert eine Vielzahl weiterer Synthesemöglichkeiten mit zum Teil sehr speziellen Anwendungsbereichen, auf die an dieser Stelle aber nicht im Detail eingegangen werden kann.<sup>[28, 29, 30, 31]</sup>

### 2.1.3 Reaktionen

Neben Polymerisations- und Radikalreaktionen geht die C=S-Funktion zudem bereitwillig Reaktionen mit Elektrophilen und Nucleophilen ein. Dabei erfolgt der elektrophile Angriff immer regiospezifisch am leicht polarisierbaren Schwefelatom. Uneinheitlich zeigen sich dagegen Nucleophile in ihren Reaktionen. Carbanionen, die mit dem elektronenarmen Carbonylkohlenstoff glatt reagieren, zeigen die gleiche Reaktivität mit dem analogen Thiocarbonylkohlenstoff nur unter ganz speziellen Voraussetzungen.<sup>[32]</sup>

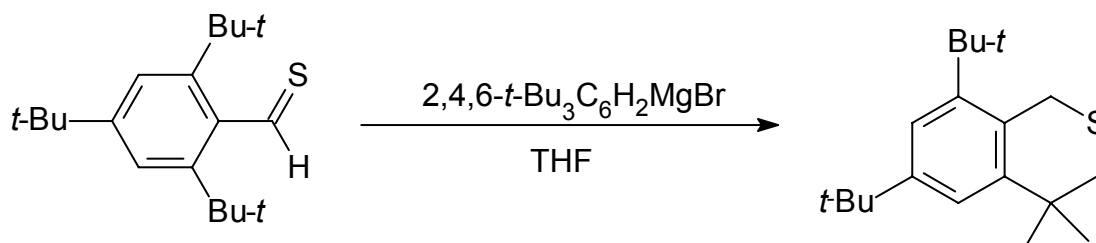
Gleichung 6:



## 2. Kenntnisstand

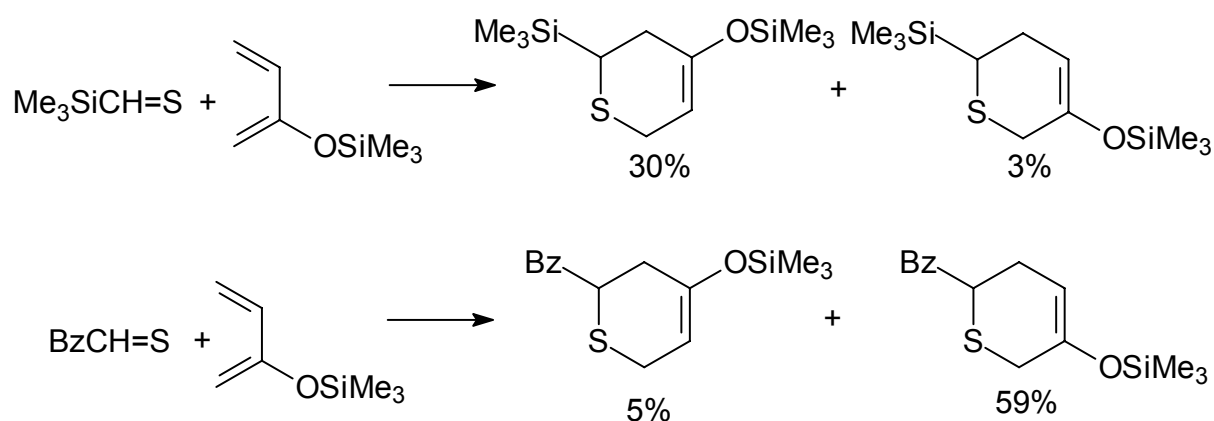
Alternativ werden auch thiophile Additionen oder Reduktionen beobachtet.<sup>[33,34]</sup> Ein interessantes Beispiel für eine thiophile Addition mit intramolekularem Ringschluss ist die Umsetzung des sterisch stabilisierten Thioaldehyds 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>C(S)H mit 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>MgBr.

Gleichung 7:



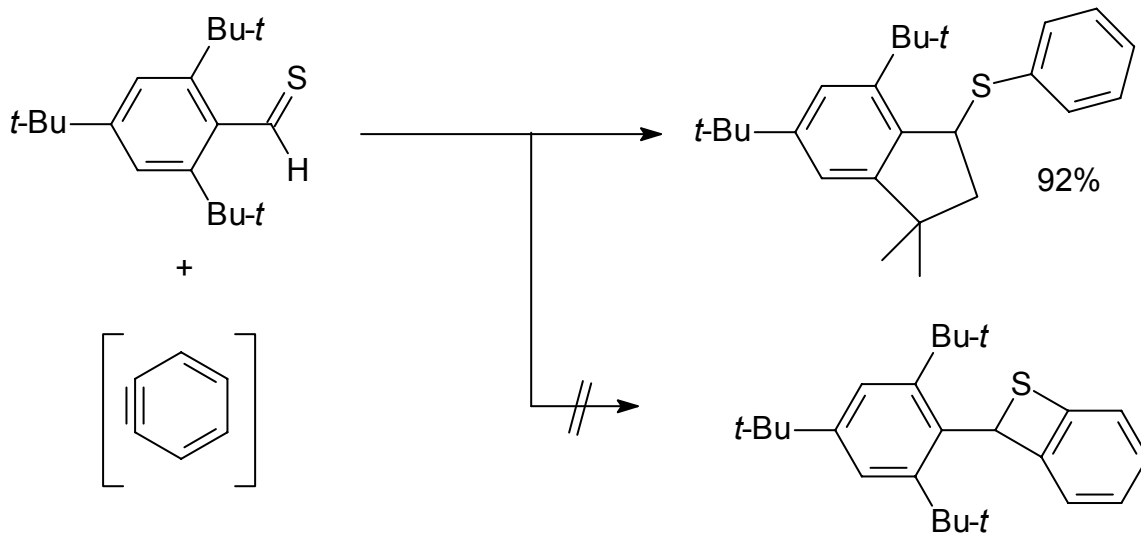
Von Ishii wird berichtet, dass sich dieser Dihydrobenzothiofuranring auch durch Pyrolyse bei 200 °C über radikalische Zwischenstufen darstellen lässt.<sup>[35]</sup> Gerade wegen ihrer hohen Energie eignet sich die C=S-Bindung ausgezeichnet für alle Arten von Cycloadditionen. Wie bereits ausgeführt sind Diels-Alder-Reaktionen ein breit angewendetes Verfahren zum Abfangen und Identifizieren von instabilen Thiocarbonyl-Verbindungen. Grundvoraussetzung für den präparativen Wert dieser Methode ist aber die genaue Kenntnis der Regioselektivität, wenn für die Reaktion ein asymmetrisches Dien eingesetzt wird. Basierend auf experimentellen Daten und MO-Berechnungen ergibt sich für die Umsetzung von donorsubstituierten Thioaldehyden (R = Alkyl, Ph, Me<sub>3</sub>Si) mit elektronenreichen Dienen bevorzugt das *meta*-[4+2]-Cycloaddukt. Bei der Verwendung von elektronenziehenden Gruppen am Thioaldehyd zeigt sich eine Umkehrung der Selektivität zum *para*-Produkt.

Gleichung 8:



Diese Ergebnisse lassen sich jedoch nicht vorbehaltlos auf alle Thioaldehyde übertragen. In Gleichung 9 überrascht der sterisch stabilisierte Thioaldehyd 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>C(S)H einmal mehr mit einem gänzlich unerwarteten Reaktionsprodukt.

Gleichung 9:



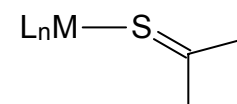
An Stelle einer [4+2] oder [2+2] Cycloaddition reagiert der Thioaldehyd über einen Radikalmechanismus fast vollständig zum 1-Indenylphenylsulfid. Eine Diels-Alder-Reaktion mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien geht dieser Thioaldehyd erst ab einer Temperatur von 160 °C mit nur 26%-iger Ausbeute ein. Thiobenzophenon und Thioacetophenon reagieren dagegen schon bei Raumtemperatur quantitativ.

## 2.2 Thiocarbonyl-Komplexe

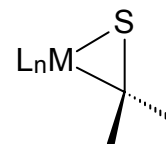
### 2.2.1 Eigenschaften

Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten zur Koordination von Thioaldehyd- und Thio-ketonliganden in einkernigen Komplexen.

Schema 1:



$\eta^1$ -Koordination



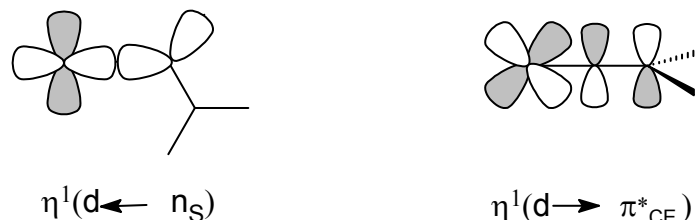
$\eta^2$ -Koordination

Der am häufigsten auftretende Bindungstyp zwischen Metall und Thiocarbonyl-Verbindung ist die  $\eta^1$ -Koordination. In ihr verläuft die Bindungsbildung im Wesentlichen über die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares am Schwefel ( $\sigma$ -Donor) mit einem leeren d-Orbital des Metalls. Die Rückbindung von besetzten d-Orbitalen

## 2. Kenntnisstand

des Metalls in das leere  $\pi_{CS}^*$ -Orbital des Thiocarbonylliganden spielt dagegen eine untergeordnete Rolle. Bevorzugt findet sich daher  $\eta^1$ -Koordination bei weniger elektronenreichen Metallen in niedrigen Oxidationsstufen.

Schema 2:



In Komplexen mit  $\eta^2$ -koordinierten Thiocarbonylliganden sind die Bindungsverhältnisse genau umgekehrt. Ein Teil der Stärke der Metall-Ligand-Bindung rührt von der Wechselwirkung der besetzten  $\pi_{CS}$ -Orbitale mit den leeren d-Orbitalen des Metalls her, aber auch die Rückbindung vom Metall in das  $\pi^*$ -Niveau der C=S-Bindung leistet einen erheblichen Beitrag.

Schema 3:

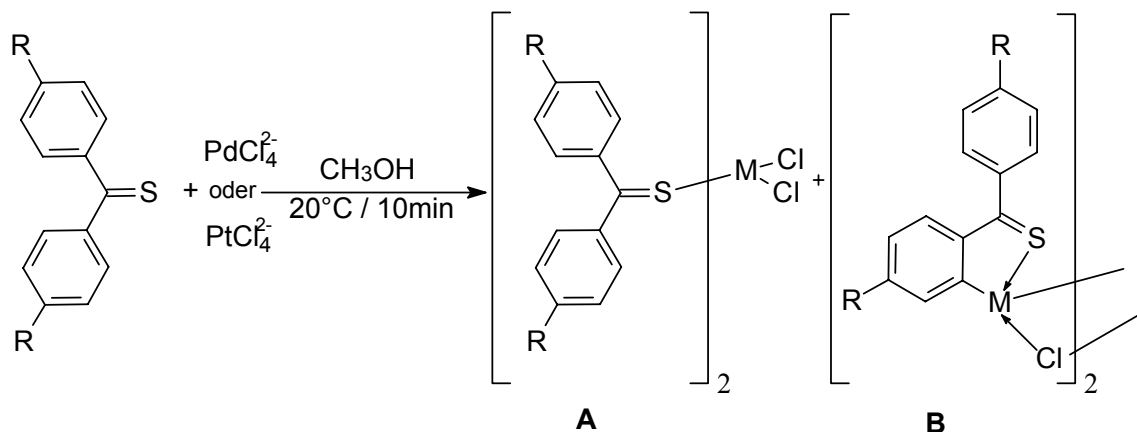


In seltenen Fällen ist eine Koexistenz der  $\eta^1/\eta^2$ -Koordination festzustellen. Bei den von Fischer und Mitarbeitern dargestellten Thiobenzaldehyd-Komplexen  $[(CO)_5W(S=CHR)]$  finden sich Hinweise auf ein Gleichgewicht zwischen  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Form.<sup>[36,37,38]</sup> Die Umwandlung der beiden Isomere bei Raumtemperatur ist rasch.

Durch IR-Spektroskopie konnten die beiden Koordinationsformen anhand ihrer unterschiedlichen Schwingungen nachgewiesen werden. Bei den Pentacarbonyl-Komplexen  $[(CO)_5W(S=C(H)Aryl)]$  ist die Lage der CO-Valenzschwingungsfrequenzen bei der  $\eta^1$ -Koordination ähnlich der der entsprechenden  $[(CO)_5W(SR_2)]$ -Komplexe, während die  $\eta^2$ -Form eher der von  $[(CO)_5W(Olefin)]$ -Komplexen entspricht.<sup>[39,40]</sup> Genauere Studien zeigten eine deutliche Abhängigkeit des  $\eta^1/\eta^2$ -Gleichgewichts von Temperatur, Solvenspolarität und elektronischen Verhältnissen am Metall und an Substituenten.



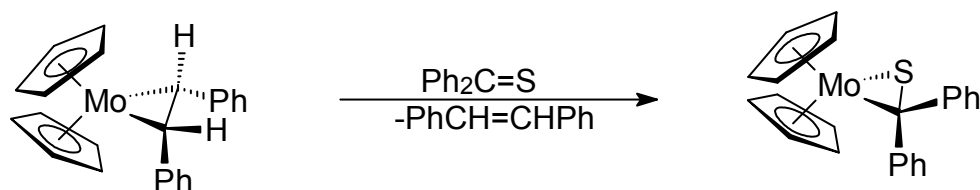
Gleichung 11:



Mit 60% Ausbeute ist jedoch der orthometallierte Komplex **B** das Hauptprodukt dieser Reaktion.

Sehr gut lassen sich auch labil koordinierte Olefine wie Stilben oder Ethen durch Thiocarbonylverbindungen substituieren. Der labile Molybdänocen-(Z)-stilben-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-(Z)-C}_6\text{H}_5\text{CH=CHC}_6\text{H}_5)]$  reagiert direkt mit Thiobenzophenon zum entsprechenden  $\eta^2$ -gebundenen Thioketonkomplex.<sup>[43]</sup>

Gleichung 12:



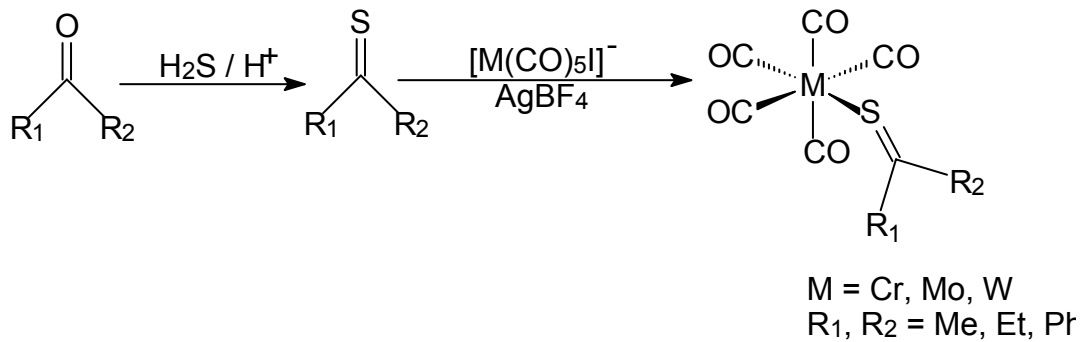
Nach dem gleichen Reaktionsmuster erfolgt die Umsetzung des Rhodium-Komplexes  $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$  zum Thioketon-Komplex  $[\text{CpRh}(\text{PMe}_3)(\eta^1\text{-S=CPh}_2)]$ .<sup>[44]</sup>

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode bleibt aber auf einige wenige unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen stabile Thiocarbonylverbindungen beschränkt. Da Thioketone und Thioaldehyde, wie oben erwähnt, stark zu Polymerisationsreaktionen neigen, muss zu deren Darstellung und Koordination am Komplex oft auf geeignete Vorläufer zurückgegriffen werden.

Eine direkte Umsetzung der unter normalen Bedingungen hoch reaktiven Dialkylthioketone mit Metallcarbonylen vom Typ  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{I}]$  ist von Angelici entwickelt worden.<sup>[45]</sup> Dabei werden die Thioketone *in situ* durch Reaktion ihrer Ketonvorstufen mit Schwefelwasserstoff erzeugt und mit Metallcarbonylen weiter umgesetzt.

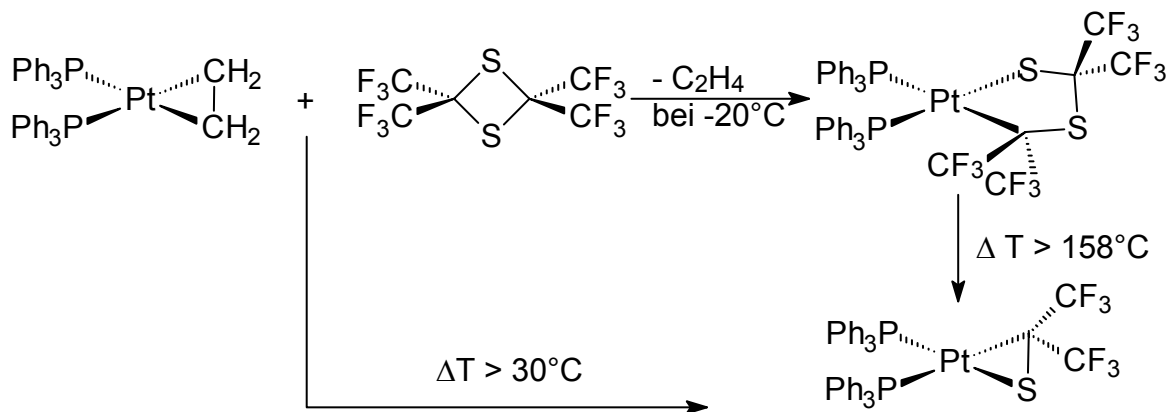


Gleichung 13:



Ein anderes Synthesekonzept wird bei der Verwendung von dimerem Hexafluorthioacetone verfolgt. Die bei tiefer Temperatur durchgeführte Reaktion von  $[(\text{CF}_3)_2\text{CS}]_2$  mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  führt unter Ethenabspaltung zunächst zum fünfgliedrigen Platina-cyclus.

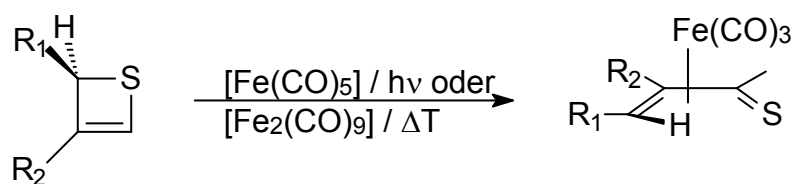
Gleichung 14:



Dieser spaltet beim Erwärmen ein Molekül Hexafluorthioacetone ab. Bei Temperaturen oberhalb von 30 °C wird das dimere Hexafluorthioacetone auch direkt durch die Pt(0)-Verbindung gespalten.<sup>[46]</sup>

Ebenfalls auf eine cyclische Thiocarbonylvorstufe greift man bei der Darstellung von  $\eta^4$ -Thioacroleinkomplexen zurück. So werden verschieden substituierte Thiete photolytisch in Gegenwart von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  oder thermisch in Anwesenheit von  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  gespalten. Der Thioacrolein-Ligand koordiniert dabei als 4-Elektronen-donor.<sup>[47]</sup>

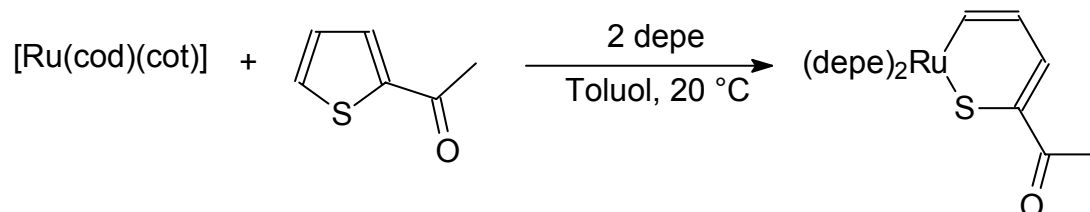
Gleichung 15:



## 2. Kenntnisstand

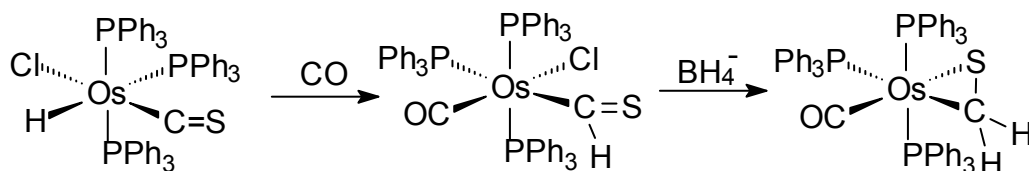
Im Unterschied dazu reagiert der Komplex  $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$  mit 3-Acetylthiophen in Gegenwart von 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan unter Insertion in die C-S-Bindung zum Thiometallasechtring.

Gleichung 16:



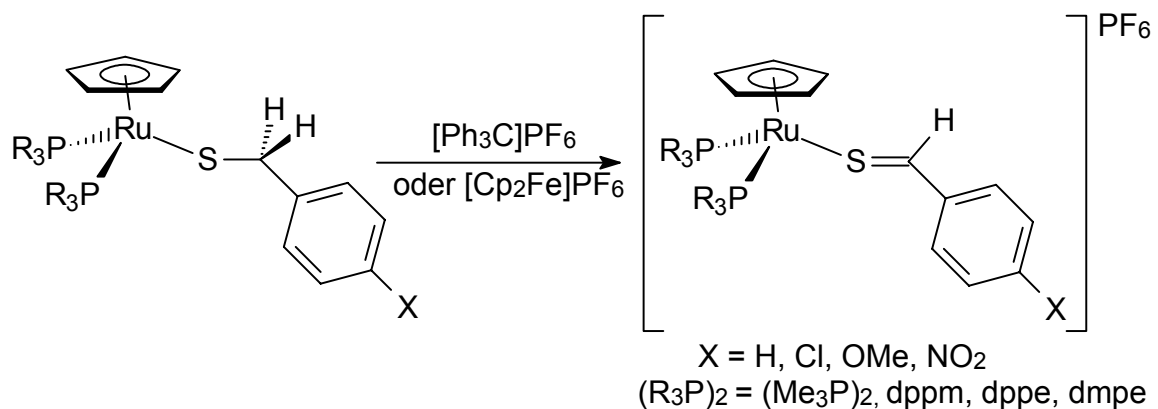
Nach Roper lässt sich ein Thioformylosmium-Komplex durch Insertionsreaktion des CS-Liganden in die Os-H-Bindung darstellen. Dieser Komplex reagiert dann direkt unter Hydridangriff zum  $\eta^2$ -gebundenen Thioformaldehyd-Komplex.<sup>[48]</sup>

Gleichung 17:



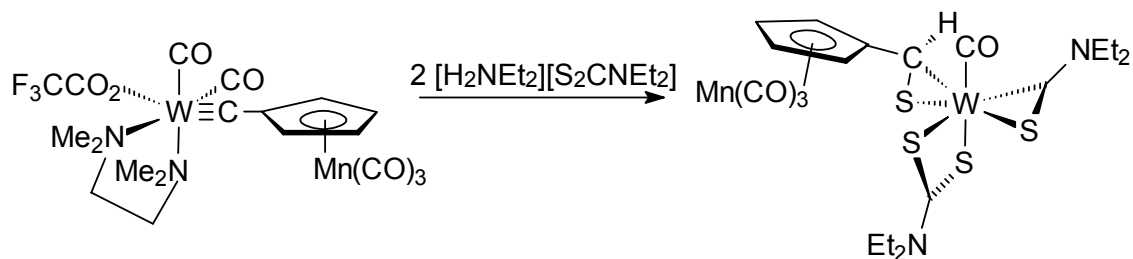
Die von Schenk und Mitarbeitern dargestellten Thiolat-Komplexe stellen ebenfalls geeignete Ausgangsverbindungen dar. So wurden Ruthenium- und Rhenium-Thiobezaldehyd-Komplexe durch  $\beta$ -Hydridabstraktion mittels Trityliumhexafluorophosphat dargestellt. Bisher konnte gezeigt werden, dass die Hydridabstraktion an Rutheniumthiolat-Komplexen nicht auf dem klassischen Weg einer  $\beta$ -Eliminierung unter Metallbeteiligung abläuft. Es ist bekannt, dass im ersten Schritt der Hydridabstraktion eine reversible ein-Elektronen-Oxidation am Zentralatom ( $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ ) stattfindet. Diese Oxidation wurde bei einer Vielzahl von Experimenten mit Übergangsmetall-organischen-Komplexen beobachtet. In einigen Fällen ist das Radikalkation spektroskopisch nachgewiesen worden. Noch nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob im Anschluss an die Oxidation das Wasserstoffatom als  $\text{H}^+$  oder  $\text{H}^\cdot$  abgespalten wird. Mit Erfolg wurde auch Ferroceniumhexafluorophosphat als Oxidationsmittel eingesetzt.<sup>[38,49,50,51]</sup>

Gleichung 18:



Ein sehr ungewöhnlicher Thioaldehyd-Komplex konnte nach der von Mayr<sup>[52]</sup> entwickelten Methode von Anderson und Hill durch Umsetzung eines Wolframcarbin-Komplexes mit  $[\text{H}_2\text{NEt}_2][\text{S}_2\text{CNEt}_2]$  erhalten werden.<sup>[53]</sup>

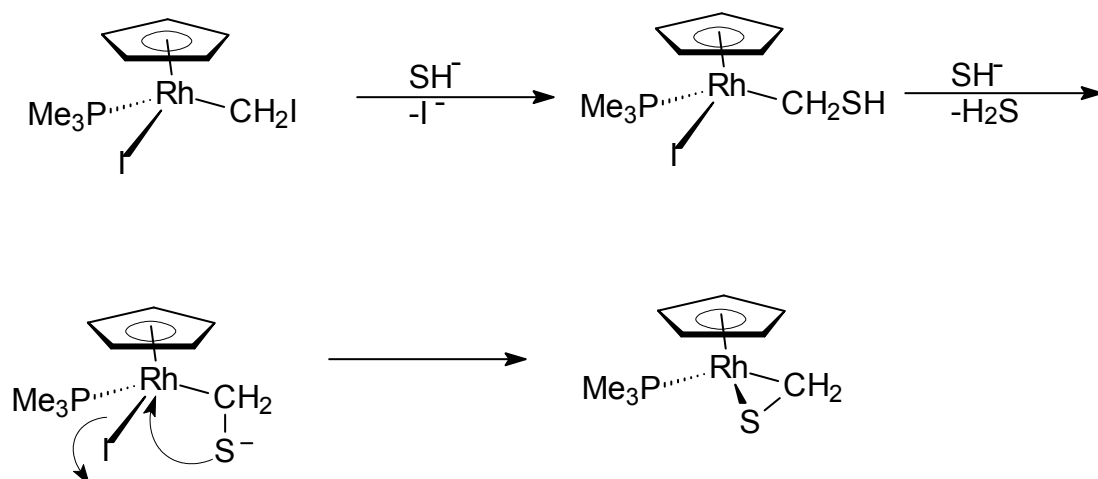
Gleichung 19:



Im Gegensatz zu den obigen Reaktionen werden bei den folgenden Synthesen die bereits koordinierten Liganden durch Reaktion mit einem Schwefelreagenz in einen Thiocarbonyl-Liganden umgewandelt.

Ein elegantes Beispiel hierfür ist die von Paul und Werner durchgeführte Synthese einkerniger Rhodiumthioformaldehyd-Komplexe. Die carbenoide Rhodiumverbindung  $[\text{CpRh}(\text{CH}_2\text{I})(\text{PMe}_3)]$  reagiert dabei unter milden Bedingungen mit einem Überschuss an Hydrogensulfid.<sup>[54]</sup>

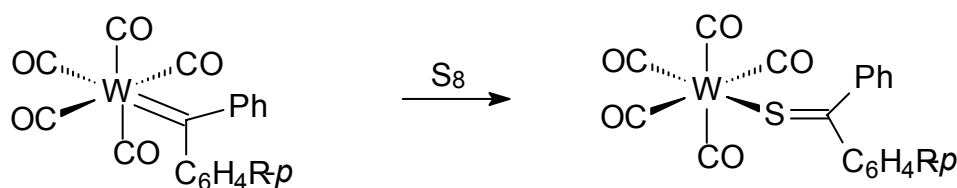
Gleichung 20:



In Bezug auf den Bildungsmechanismus wird angenommen, dass im ersten Schritt eine nucleophile Substitution des am Kohlenstoff gebundenen Iodids durch  $\text{SH}^-$  erfolgt und anschließend durch ein weiteres Anion  $\text{SH}^-$  eine Deprotonierung an der  $\text{CH}_2\text{SH}$ -Gruppe stattfindet. Das nucleophile Schwefelatom verdrängt dann das am Rhodium gebundene Iodid und führt zum Produkt-Komplex.

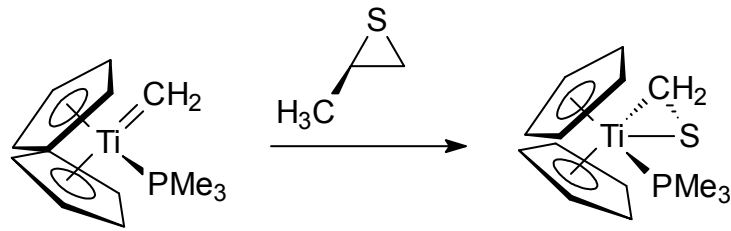
Auf elementarem Schwefel wird bei der Synthese von Thioketonkomplexen aus Carben-Komplexen vom Typ  $[\text{W}(\text{CO})_5(=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{R})\text{C}_6\text{H}_5)]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}, \text{H}, \text{Br}, \text{CF}_3$ ) zurückgegriffen. Prinzipiell können bei diesen Insertionsreaktionen in die Metall-Carbenkohlenstoffbindung auch Organylisothiocyanate  $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) als Schwefelübertragungsreagenzien eingesetzt werden.<sup>[55]</sup>

Gleichung 21:



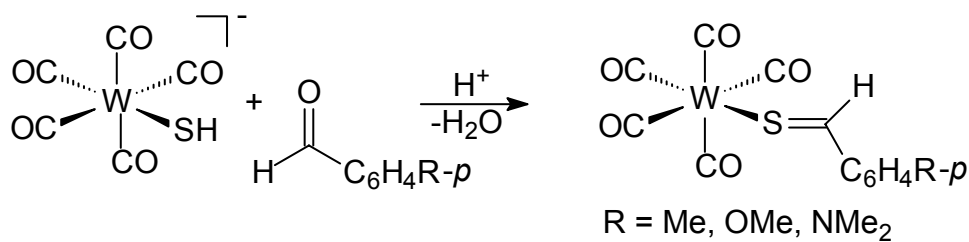
Die Reaktionen von Carbenkomplexen der frühen Übergangsmetalle mit organischen Sulfiden oder elementarem Schwefel zu den jeweiligen Thioformaldehyd-Komplexen dienen oft als Modelle für die heterogene Desulfurierung in großtechnischen Verfahren. Auch lassen sich Mechanismen, die für die Vergiftung von Katalysatoren während der Fischer-Tropsch-Synthese verantwortlich sind, im Detail untersuchen. Eine derartige Modellverbindung ergibt die von Grubbs und Mitarbeitern durchgeführte Umsetzung des Titanocenmethyliden-Komplexes mit Propensulfid, die den Titanocen- $\eta^2$ -thioformaldehyd-Komplex in hohen Ausbeuten liefert.<sup>[56]</sup>

Gleichung 22:



Die ersten Thiobenzaldehyd-Komplexe wurden von Angelici und Mitarbeitern dargestellt. Wie in Gleichung 22 beschrieben, reagiert der nucleophile Hydrogensulfid-Komplex unter Säurekatalyse mit *para*-substituierten Benzaldehyden. Nach Angriff des Hydrogensulfid-Liganden am Carbonyl-Kohlenstoff bildet sich unter Wasserabspaltung die Thiocarbonyl-Funktion.<sup>[57]</sup>

Gleichung 23:

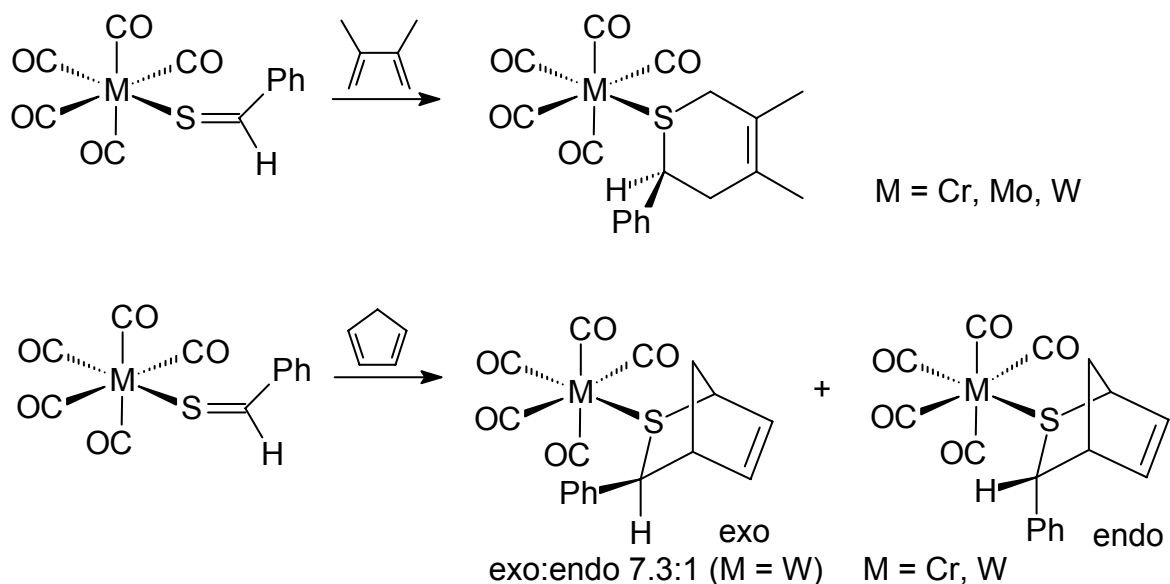


### 2.2.3 Reaktionen

In Kapitel 2.1.1 wurde schon angesprochen, dass Thioketone und Thioaldehyde in freier Form nicht beständig sind, sie oligomerisieren binnen kürzester Zeit. Aus diesem Grund werden *in situ* erzeugte Thiocarbonylverbindungen mit Dienen als Diels-Alder-Addukte abgefangen. Auch die C=S-Doppelbindung der entsprechenden Komplexe reagieren mit Dienen, allerdings deutlich langsamer als diejenigen der freien Verbindungen.

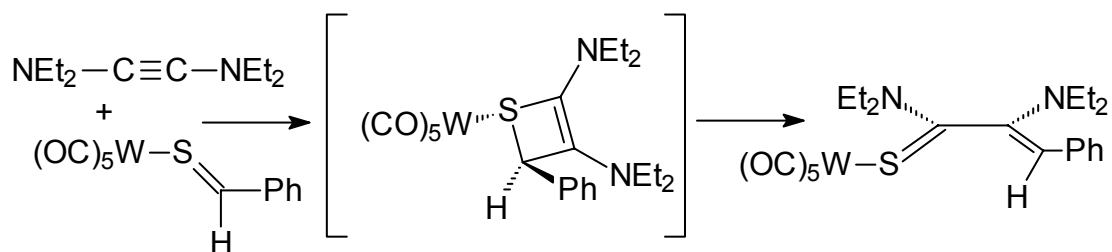
Sehr ausführliche Untersuchungen zu Ringschlussreaktionen wurden von Fischer und Mitarbeitern an Verbindungen vom Typ [M(CO)<sub>5</sub>(S=C(H)Ph)] durchgeführt.<sup>[58,59]</sup>

Gleichung 24:



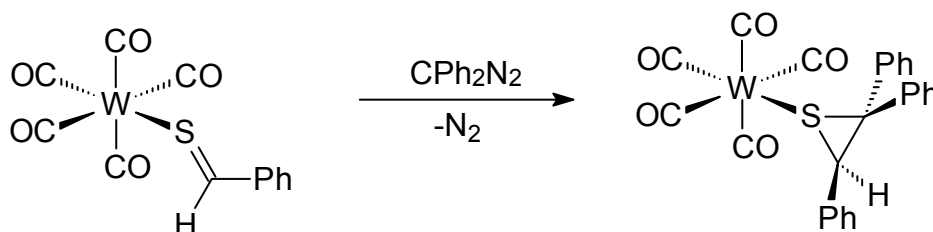
Die [4+2]-Cycloadditionen mit Isopren, Cyclopentadien und 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien laufen schon bei tiefen Temperaturen glatt ab. Im Unterschied zu den freien Thioaldehyden verlaufen Reaktionen mit cyclischen 1,3-Dienen hoch *exo*-selektiv. Weiterhin addieren elektronenreiche Alkine rasch an einen Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplex unter Ausbildung eines kurzlebigen Thiocyclobuten-Komplexes. Unter electrocyclischer Ringöffnung reagiert dieser zum isolierbaren Thioacrylamid-Komplex weiter.

Gleichung 25:



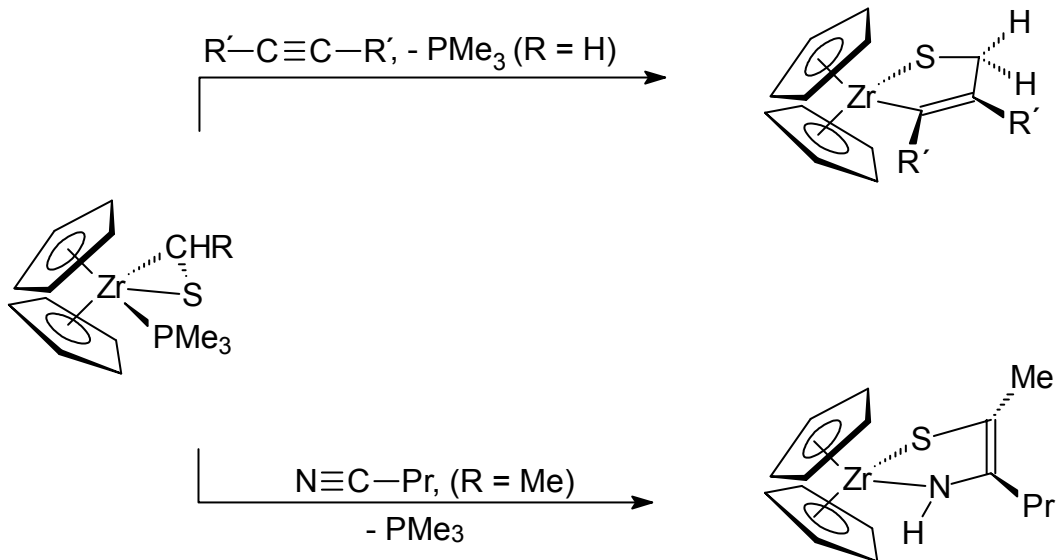
Cycloadditionsreaktionen mit Diphenyldiazomethan sind ebenfalls erfolgreich an Komplexen vom Typ  $[M(CO)_5(S=C(H)Ph)]$  (M = Cr, W) durchgeführt worden.<sup>[60]</sup>

Gleichung 26:



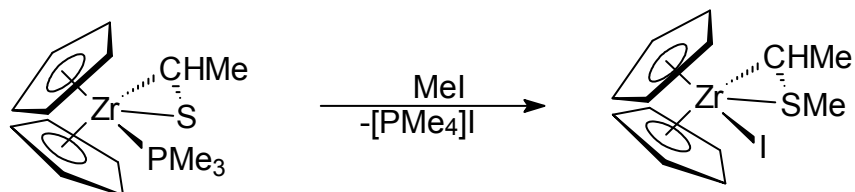
$\eta^2$ -koordinierte Thioaldehyd-Komplexe neigen dagegen kaum zu Cycloadditionsreaktionen. Ihre Reaktivität ist stärker durch Insertionsreaktionen in  $C\equiv N$ - und  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen geprägt. Ein interessantes Beispiel dafür ist der Titanocen-Thioaldehyd-Komplex  $[Cp_2Ti(PMe_3)(\eta^2-SCRH)]$ .<sup>[61]</sup>

Gleichung 27:



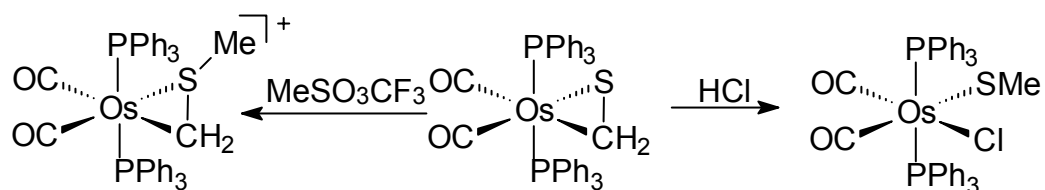
Bedingt durch die  $\eta^2$ -Koordination wird dieser Komplex am Schwefel leicht von Elektrophilen wie Methyljodid angegriffen.<sup>[61]</sup>

Gleichung 28:



Neben der Alkylierung durch  $MeI$  oder  $CF_3SO_3Me$  werden auch säureinduzierte Umlagerungsreaktionen beobachtet.<sup>[62,63]</sup>

Gleichung 29:



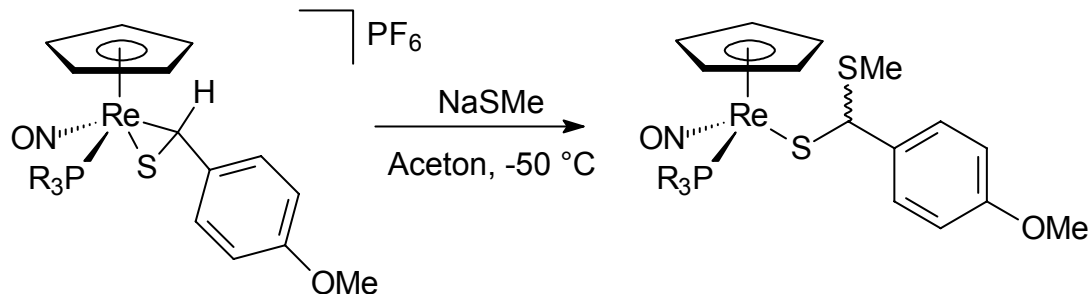
## 2. Kenntnisstand

Der Protonierung des Osmium-Thioformaldehyd-Komplexes folgt eine sofortige Umlagerung zum entsprechenden Thiolat-Komplex. Anschließend addiert das Chloridion an die freie Koordinationstelle am Metall.

Da bei  $\eta^1$ -koordinierten Thiocarbonyl-Komplexen das freie Elektronenpaar am Schwefel in stärkerem Maße zur Bindung an das Metallatom beiträgt, werden diese Komplexe kaum von Alkylierungsreagenzien angegriffen. Dementsprechend reagieren  $\eta^1$ -koordinierte Thioaldehyde und Thioketone bevorzugt mit Nucleophilen am elektropositiven Kohlenstoff.

Wie oben ausgeführt finden sich in der Literatur viele Beispiele für ein Gleichgewicht zwischen der  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Koordination des Thioaldehyd-Liganden. So addiert der chirale Rhenium-Komplex  $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-SC}(\text{H})\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  langsam Methylthiolat an das Kohlenstoffatom der C=S-Bindung. Die Addition verläuft aber auch hier nur über das  $\sigma$ -Isomer, welches solange aus dem Gleichgewicht nachgebildet wird bis der  $\eta^2$ -Thioaldehyd-Komplex vollständig umgesetzt ist. Die durch das chirale Komplexfragment bewirkte stereospezifische Induktion ist jedoch mit einem erzielten Diastereomerenüberschuss von 16% relativ gering.

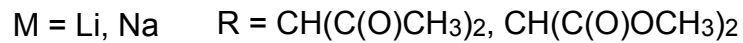
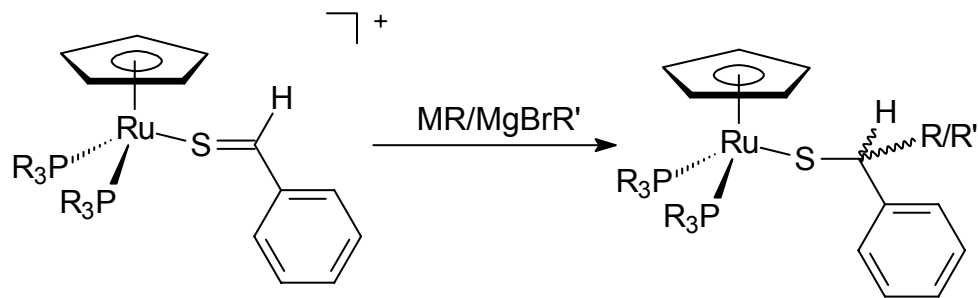
Gleichung 30:



Deutlich reaktiver sind die ebenfalls von Schenk und Mitarbeitern dargestellten Ruthenium-Verbindungen vom Typ  $[\text{CpRuL}_2(\text{SC}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-R})]^+$ . Sie reagieren rasch und nahezu quantitativ mit unterschiedlichen Nucleophilen zu den entsprechenden Rutheniumthiolat-Komplexen.

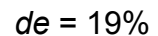
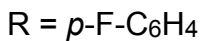
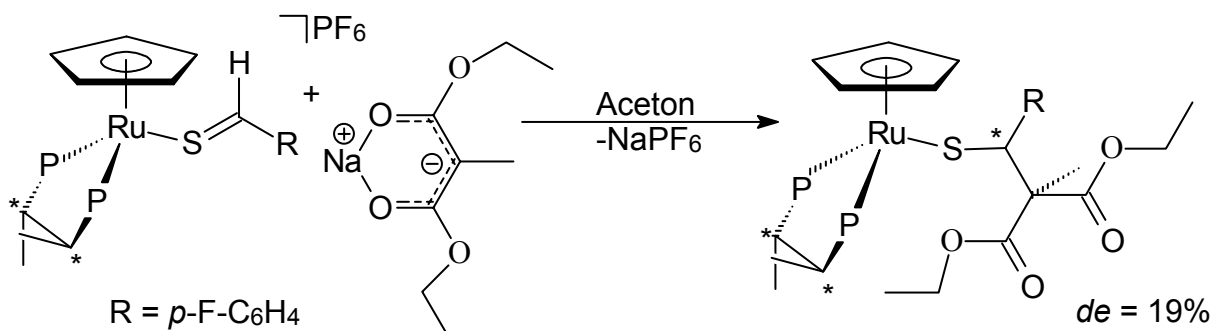


Gleichung 31:



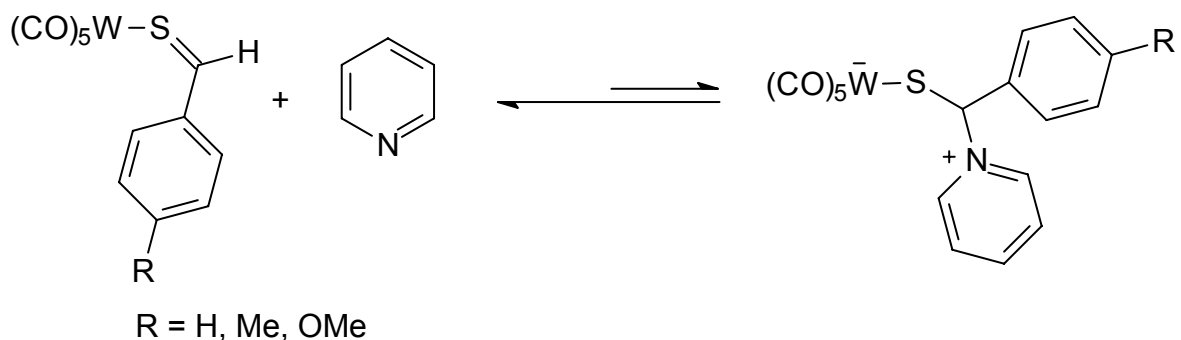
Durch Einführung des (S,S)-CHIRAPHOS-Liganden erhält das Ruthenium-Fragment eine stereochemische Information. Damit besteht die Möglichkeit zur enantioselektiven C-C-Verknüpfung. Erste Versuche haben gezeigt, dass sich durch den Einsatz des chiralen Liganden die Produkte nucleophiler Additions-Reaktionen in diastereomeren-angereicherter Form erhalten lassen.<sup>[64]</sup>

Gleichung 32:



Auch ungewöhnliche Nucleophile wie Pyridin können reversibel an den Thioaldehyd-Kohlenstoff der Verbindung  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-R})]$  ( $R = \text{OMe, Me, H}$ ) addiert werden. Die Gleichgewichtskonstante nimmt hier für den unsubstituierten Thiobenzaldehyd-Komplex den größten Wert an.<sup>[65]</sup>

Gleichung 33:



## 3 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst die Synthese von Rutheniumhalb-sandwich-Komplexen mit Thioaldehyden als Liganden. Die gewünschten Zielverbindungen waren, ausgehend von der literaturbekannten Methode aus den Hydrogensulfid-Komplexen  $[\text{CpRu}(\text{L}_2)\text{SH}]$  darzustellen. Dabei war zu untersuchen, ob an Stelle der bisher verwendeten Benzaldehyd-Derivate auch elektronenarme und -reiche heteroaromatisch substituierte Aldehyde zur Reaktion gebracht werden können.

Ausgehend von diesen Ergebnissen für die Thioaldehyd-Komplexe sollte ein möglichst breites Spektrum an nucleophilen Verbindungen auf eine carbophile Addition an die C=S-Bindung überprüft werden. Desweiteren war zu versuchen, ob von den erhaltenen hochfunktionalisierten Thioaldehyd- und Thiolat-Komplexen für Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden können

Schließlich sollten Versuche unternommen werden die erhaltenen Organoschwefelverbindungen vom Metallfragment möglichst quantitativ abzuspalten.

## 4 Diskussion der Ergebnisse

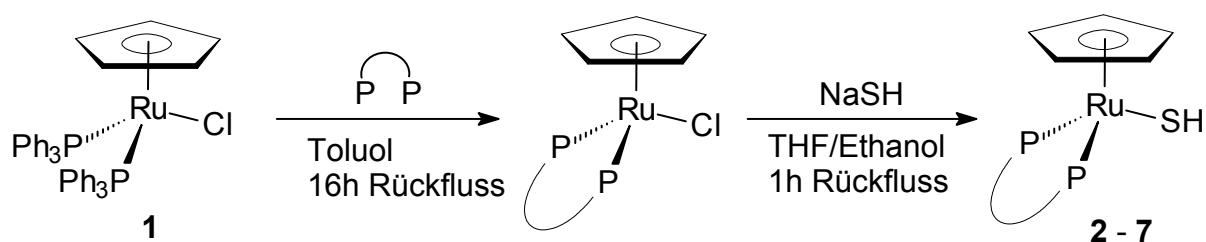
In Kapitel 2.2 wurde gezeigt, dass die Stabilisierung von Thioaldehyden und Thioketonen mit Hilfe von Übergangsmetall-Komplexen besondere Vorzüge birgt bezüglich ihrer einfacheren Handhabung bei gleichzeitiger Beibehaltung ihres großen synthetischen Potentials. Gut bewährt haben sich Ruthenium-Halbsandwich-Komplexe, die sich von der Ausgangsverbindung  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  (**1**) ableiten. Der Ausgangskomplex **1** kann in einer Einstufenreaktion sicher und einfach aus Ruthenium(III)chlorid, Cyclopentadien und Triphenylphosphan hergestellt werden.<sup>[66]</sup> Für den weiteren Weg zu kationischen Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexen bieten sich prinzipiell zwei Synthesestrategien an. Eine Möglichkeit ist die von W. A. Schenk und T. Stur beschriebene Hydridabstraktion am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der entsprechenden Ruthenium-Thiolat-Vorstufen.<sup>[49]</sup> Eine zweite und bei Vorhandensein geeigneter Aldehyde gleichwertige Methode ist die Umsetzung von Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexen in der von Angelici beschriebenen Kondensationsreaktion.<sup>[57]</sup>

### 4.1 Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexe

#### 4.1.1 Synthese

Die für die Kondensationsreaktion benötigten Chelat-Hydrogensulfid-Komplexe können problemlos nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren aus der Ausgangsverbindung **1** erhalten werden.<sup>[67]</sup> Hierbei erfolgt in einem ersten Syntheseschritt der Phosphanaustausch und anschließend die Substitution der Chloridfunktion durch das Hydrogensulfidion. Für die Verbindungen **3** und **4** ist auch eine weniger aufwendige, einstufige Reaktionsführung in einem THF/Ethanol Lösungsmittelgemisch möglich. Die Komplexe **2–7** sind alle literaturbekannt und ausführlich beschrieben.<sup>[68]</sup>

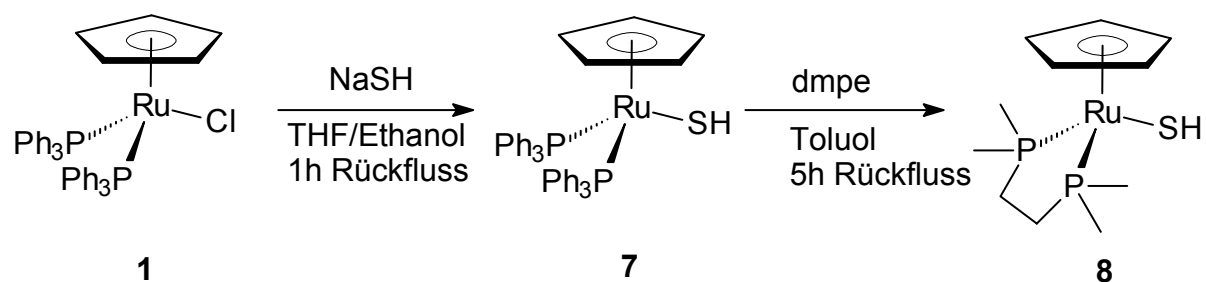
Gleichung 34:



Phosphan P∩P	dppm	dppe	dppf	dppa	(S,S)-CHIRAPHOS	2 PPh <sub>3</sub>
Komplex	2	3	4	5	6	1, 7

Um eine möglichst variantenreiche Eduktbibliothek aufzubauen wurde der sterisch weniger anspruchsvolle und elektronenreiche dmpe-Ligand in die Gesamtkonzeption mit aufgenommen. Die Versuche, den noch nicht literaturbekannten Komplex [CpRu(dmpe)SH] (**8**) nach den oben beschriebenen Verfahren herzustellen, schlugen jedoch fehl. Vermutlich kann das Hydrogensulfid-Anion auf Grund seiner starken Basizität den dmpe-Liganden deprotonieren und somit die Bildung von **8** verhindern. Es empfiehlt sich daher eine Synthesestrategie mit umgekehrter Reihenfolge der Reaktionsschritte. Nach Umsetzung von **1** mit Natriumhydrogensulfid zu [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH] (**7**) erfolgt in einem zweiten Schritt problemlos der Austausch der zwei PPh<sub>3</sub>-Liganden durch dmpe. Dazu wird [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH] (**7**) mit einem geringen Überschuss an dmpe in Toluol 5 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Gleichung 35:



Phosphan	2 PPh <sub>3</sub>	dmpe
Komplex	1, 7	8

Nach säulenchromatographischer Reinigung kann **8** in befriedigender Ausbeute als gelbes Kristallpulver isoliert werden, das unter Schutzgasatmosphäre nur begrenzt haltbar ist. Die Verbindung ist wie die übrigen Hydrogensulfid-Komplexe gut in Ether,

Methylenchlorid und THF löslich, zeigt aber nach kurzer Zeit erste Anzeichen von Zersetzung. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindung zeigen keine Auffälligkeiten. Mit einer gut aufgelösten  $^3J(\text{P,H})$ -Kopplung von 7.3 Hz findet sich das Hydrogensulfid-Proton bei -4.51 ppm deutlich Hochfeld-verschoben. Weitere spektroskopische Daten finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Charakteristische NMR-Daten von  $[\text{CpRu}(\text{dmpe})\text{SH}]$  (**8**)

8 in $\text{CD}_3\text{CN}$					
$^1\text{H}$ -	SH	-4.51 (t, $^3J(\text{P,H}) = 7.3$ Hz)	$^{13}\text{C}$ - NMR	$\text{C}_5\text{H}_5$	79.7 (s)
NMR	$\text{C}_5\text{H}_5$	4.52 (s)	$^{31}\text{P}$ -NMR	54.3 (s)	

#### 4.1.2 Struktur von $[\text{CpRu}(\text{dppf})\text{SH}]$ (**4**)

Von Verbindung **4** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppf})\text{SH}]$  (**4**) sind in Tabelle 2 aufgelistet. Das Hydrogensulfid-Proton konnte nicht frei verfeinert werden und wurde daher berechnet.

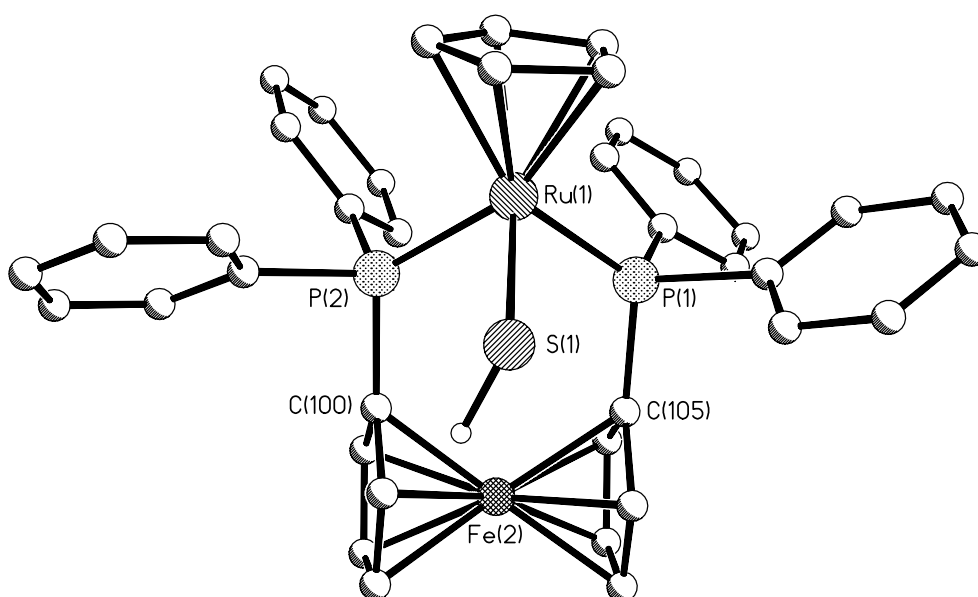


Abbildung 1: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppf})\text{SH}]$  (**4**)

Tabelle 2: Wichtige Strukturdaten der Verbindung [CpRu(dppf)SH] (**4**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 228.85(11)	Ru-C50 = 219.6(5)	S1-Ru-P1 = 89.54(4)	Ru-P2-C100 = 122.98(14)
Ru-P2 = 228.57(12)	Fe-C100 = 203.0(4)	S1-Ru-P2 = 93.29(4)	Ru-P1-C105 = 122.39(15)
Ru-S1 = 244.68(11)		P1-Ru-P2 = 95.13(4)	

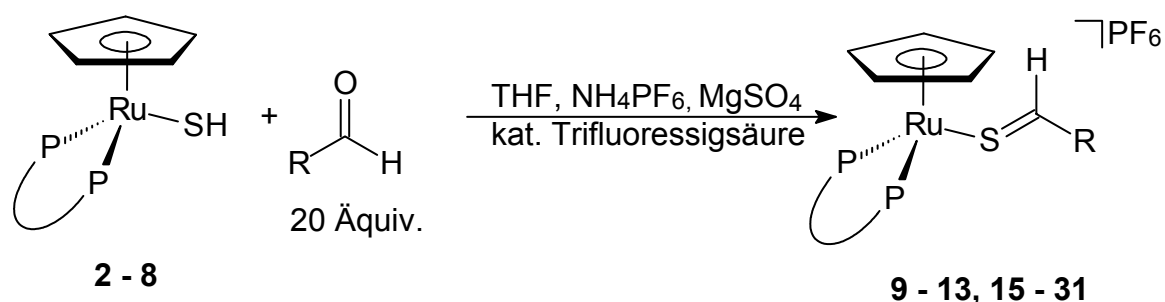
Wie in Abbildung 1 gut zu erkennen ist liegt die Verbindung **4** in der für viele Ruthenium-Halbsandwich-Komplexe typischen verzerrt-oktaedrischen Geometrie vor. Die Bindungslängen um das in der Oxidationsstufe +II vorliegende Ruthenium-Atom liegen im erwarteten Rahmen. Der von der Ferrocenyl-Brücke aufgespannte P2-Ru-P1-Winkel beträgt  $95.13^\circ$  und liegt damit in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich. Die größte Winkelaufweitung wird bei dem Komplex [Ru(dppf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)ClH] <sup>[69]</sup> mit  $102.2^\circ$  beobachtet und die geringste mit  $91.6^\circ$  bei der Verbindung [Cp\*Ru(dppf)( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>)] [BF<sub>4</sub>]. <sup>[70]</sup> Im Vergleich mit anderen 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Komplexen liegt aber der Ferrocenyl-Rest von **4** in der sehr seltenen synperiplaneren Konformation vor. <sup>[71]</sup>

## 4.2 Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe

### 4.2.1 Synthese

Für die Darstellung der Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe hat sich die im Kapitel 2.2.2 vorgestellte Kondensations-Methode nach Angelici bestens bewährt. Jedoch werden die Aldehyde nicht wie bei Servatius <sup>[64]</sup> als Lösungsmittel eingesetzt, da sich dies aus wirtschaftlichen Gründen verbietet. Es wird lediglich mit einem 20-fachen Überschuss des Aldehyds in THF gearbeitet, dabei entsteht kein merklicher Ausbeuterverlust.

Gleichung 36:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NH
Phosphan P∩P	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppe/dmpe	dppe/dmpe	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppe
Komplex	<b>9, 23, 18</b>	<b>10, 30</b>	<b>11, 31</b>	<b>12, 24, 19</b>	<b>13</b>
Rest	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)O- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
Phosphan P∩P	dppe ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppe ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppm	dppf, dppa, 2 PPh <sub>3</sub>
Komplex	<b>15, 20</b>	<b>16, 21, 25</b>	<b>17, 22</b>	<b>26</b>	<b>27, 28, 29</b>

Die Komplexe **9** und **23** waren bereits bekannte Verbindungen.<sup>[72]</sup>

Als vorteilhaft bei der Synthese hat sich der Verzicht auf eine stöchiometrische Zugabe der Trifluoressigsäure erwiesen. Im Gegensatz zu den publizierten Vorschriften<sup>[64, 67]</sup> findet hier die Trifluoressigsäure nur noch in katalytischen Mengen Verwendung, bei gleichzeitiger Zugabe von 1.2 Äquivalenten an NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> oder NH<sub>4</sub>BPh<sub>4</sub> zur Einführung des Gegenions.<sup>[73]</sup> Durch diese Vorgehensweise lassen sich Nebenreaktionen, wie die Protonierung des Hydrogensulfid-Liganden und die dadurch eingeleitete Zersetzung weitestgehend vermeiden.<sup>[74]</sup> Nach Abtrennen der Aldehyde erfolgt die Reinigung der Rohprodukte durch Säulenchromatographie an Kieselgel. Lediglich bei den Komplexen **17** - **22** ist aufgrund des Pyridylrestes eine säulenchromatographische Reinigung nicht möglich. Die Aufreinigung der Verbindungen erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus THF und Diethylether.

Ganz anders verlaufen die Kondensationsreaktionen bei Verwendung von 2- und 4-Pyridincarbaldehyd. Zwar zeigt die Reaktionslösung zu Beginn durch den üblichen raschen Farbwechsel von gelb nach rot die Bildung von Thioaldehyd-Komplexen an, nach kurzer Zeit verfärbt sich die Reaktionslösung jedoch braun. Die jeweils isolierbaren braunen Produkte – wahrscheinlich paramagnetischer Natur - konnten bisher nicht charakterisiert werden. Die bei der Aufarbeitung angefallenen farblosen Kristalle zeigen die Verbindung Di-2-pyridylethandion, die als Kupplungsprodukt aus zwei Molekülen 2-Pyridylcarbaldehyd auf wahrscheinlich radikalischem Weg entstanden ist. Eine weitere Untersuchung des Bildungsmechanismus erfolgte nicht. Da sich der

Kristall im Laufe der Messung zersetzte, steht nur ein begrenzter Datensatz zur Verfügung, der nicht für eine zufrieden stellende Verfeinerung ausreicht. Eine Aufnahme in den Strukturteil dieser Arbeit entfällt daher. Das vorläufige Strukturmodell ist in Abbildung 2 zu sehen.

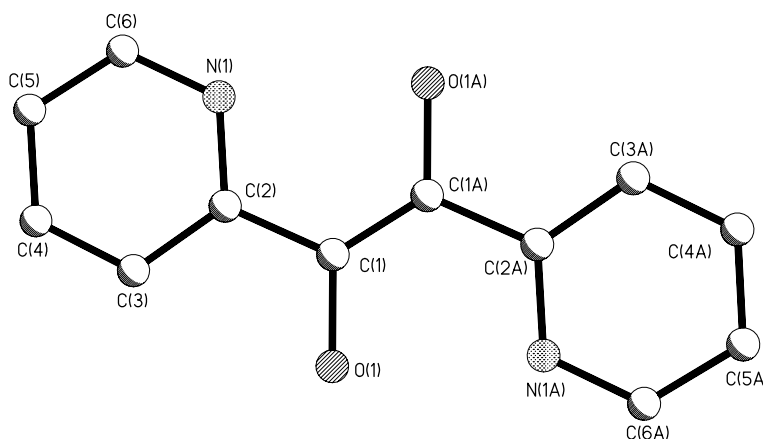


Abbildung 2: Vorläufige Struktur von Di-2-pyridylethandion.

Alle Thioaldehyd-Komplexe fallen in sehr guten Ausbeuten zwischen 79% und 96% als rot bis violett gefärbte Kristallpulver an. Sie sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Ether und Pentan sehr schlecht, in mäßig polaren bis polaren Lösungsmitteln wie THF und Aceton sehr gut löslich. In chlorierten Lösungsmitteln neigen sie zu langsamer Zersetzung. Als Feststoffe können alle Komplexe kurze Zeit an Luft gehandhabt werden, sie sind unter Inertgas unbegrenzt lagerfähig. In Lösung haben sich besonders die Verbindungen **28** - **31** als sehr luftempfindlich erwiesen.

Die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 3 - 6 wieder gegeben. Die gemessenen Signale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren weisen dabei die erwarteten Werte auf. So sind die Signale für die viergliedrigen Chelatringe nach hohem Feld und die der fünfgliedrigen Ringe stark nach tiefem Feld verschoben. Diese stark ausgeprägte Tiefeldverschiebung zeigt sich bei den dppe und (S,S)-CHIRAPHOS Liganden. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der (S,S)-CHIRAPHOS-Verbindungen **18** - **22** erscheinen aufgrund der benachbarten Stereozentren als AB-Systeme mit den für sie typischen Kopplungen von 32 Hz – 51 Hz.

Auffallend ist, dass die Natur des Substituenten an der Thioaldehyd-Funktion keinen erkennbaren Einfluss auf die Signallagen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der jeweiligen Ver-



bindung hat. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen die Synthese der gewünschten Verbindungen.

Tabelle 3: Charakteristische NMR-Daten von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-R})]\text{PF}_6$  (**10** – **13**, **15** – **17**) und  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{H})]$  (**14**)

Rest		$p\text{-(CF}_3\text{)-C}_6\text{H}_4$	$m,m'\text{-(CF}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_3$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NH}$
Komplex		<b>10</b> in $\text{CDCl}_3$	<b>11</b> in $\text{CDCl}_3$	<b>12</b> in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$	<b>13</b> in $\text{CDCl}_3$
$^1\text{H}$ - NMR	$\text{C}_5\text{H}_5$	4.83 (s)	5.05 (s)	4.96 (s)	4.87 (s)
	SCH	9.02 (s)	9.15 (s)	8.75 (s)	9.89 (s)
$^{13}\text{C}$ - NMR	$\text{C}_5\text{H}_5$	86.7 (s)	87.3 (s)	85.5 (s)	82.8 (s)
	SCH	205.8 (s)	207.1 (s)	190.7 (s)	185.2 (m)
$^{31}\text{P}$ -NMR		79.8 (s)	79.5 (s)	79.8 (s)	79.9 (s)
Rest		$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NCH}_3$	$m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$
Komplex		<b>14</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$	<b>15</b> in $d_6\text{-Aceton}$	<b>16</b> in $\text{CDCl}_3$	<b>17</b> in $d_6\text{-Aceton}$
$^1\text{H}$ - NMR	$\text{C}_5\text{H}_5$	4.65 (s)	5.24 (s)	4.76 (s)	5.31 (s)
	SCH	10.31 (s)	10.01 (s)	9.44 (s)	9.55 (s)
$^{13}\text{C}$ - NMR	$\text{C}_5\text{H}_5$	82.1 (s)	85.3 (s)	83.2 (s)	87.8 (s)
	SCH	184.1 (m)	209.8 (s)	205.3 (s)	209.7 (s)
$^{31}\text{P}$ -NMR		81.1 (s)	80.8 (s)	80.4 (s)	80.2 (s)

Tabelle 4: Charakteristische NMR-Daten von  $[\text{CpRu}((\text{S,S})\text{-CHIRAPHOS})(\text{SC}(\text{H})\text{-R})]\text{PF}_6$  (**18** – **22**)

Rest		$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NCH}_3$	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}$
Komplex		<b>18</b> in $d_6\text{-Aceton}$	<b>19</b> in $d_6\text{-Aceton}$	<b>20</b> in $d_6\text{-Aceton}$	<b>21</b> in $d_6\text{-Aceton}$	<b>22</b> in $d_6\text{-Aceton}$
$^1\text{H}$ - NMR	$\text{C}_5\text{H}_5$	5.32 (s)	5.07 (s)	4.68 (s)	4.96 (s)	5.19 (s)
	SCH	8.93(s)	9.08 (s)	9.87 (s)	9.20 (s)	9.44 (s)
$^{13}\text{C}$ - NMR	$\text{C}_5\text{H}_5$	88.1 (s)	85.8 (s)	83.5 (s)	84.2 (s)	87.4 (s)
	SCH	205.8 (s)	209.8 (s)	205.2 (s)	209.9 (s)	205.4 (s)
$^{31}\text{P}$ -NMR		78.5, 83.7 (d, $^2J(\text{P,P}) = 32.4$ Hz)	77.8, 84.8 (d, $^2J(\text{P,P}) = 32.4$ Hz)	77.9, 85.7 (d, $^2J(\text{P,P}) = 51.0$ Hz)	77.7, 86.5 (d, $^2J(\text{P,P}) = 40.5$ Hz)	78.4, 84.5 (d, $^2J(\text{P,P}) = 37.2$ Hz)

## 4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 5: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppm)(SC(H)-R)]PF<sub>6</sub> (**24** – **26**)

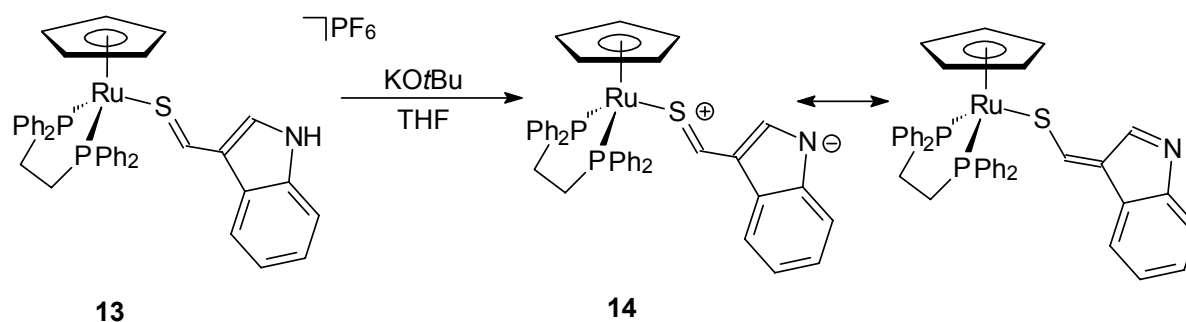
Rest		C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub>
Komplex		<b>24</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>25</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>26</b> in d <sub>6</sub> -Aceton
<sup>1</sup> H-NMR	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	5.05 (s)	5.12 (s)	5.57 (s)
	SCH	9.60 (s)	8.70 (s)	8.69 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	82.1 (s)	92.3 (s)	86.7 (s)
	SCH	201.5 (s)	183.1(s)	206.0 (s)
<sup>31</sup> P-NMR		12.1 (s)	8.90 (s)	9.28 (s)

Tabelle 6: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(PNP)(SC(H)-R)]PF<sub>6</sub> (**27** – **31**)

PNP		dppf	dppa	2 PPh <sub>3</sub>	dmpe	dmpe
Rest		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -(CF <sub>3</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Komplex		<b>27</b> in d <sub>6</sub> -Aceton	<b>28</b> in d <sub>6</sub> -Aceton	<b>29</b> in CDCl <sub>3</sub>	<b>30</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>31</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<sup>1</sup> H-NMR	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.99 (s)	5.29 (s)	4.86 (s)	4.96 (s)	4.94 (s)
	SCH	10.68 (s)	kein Signal	10.69 (s)	kein Signal	kein Signal
<sup>13</sup> C-NMR	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	88.2 (s)	90.4 (s)	88.9 (s)	89.8(s)	92.4 (s)
	SCH	209.6 (s)	198.3 (s)	194.8(s)	kein Signal	kein Signal
<sup>31</sup> P-NMR		40.5 (s)	65.2 (s)	40.5 (s)	55.7 (s)	57.9 (s)

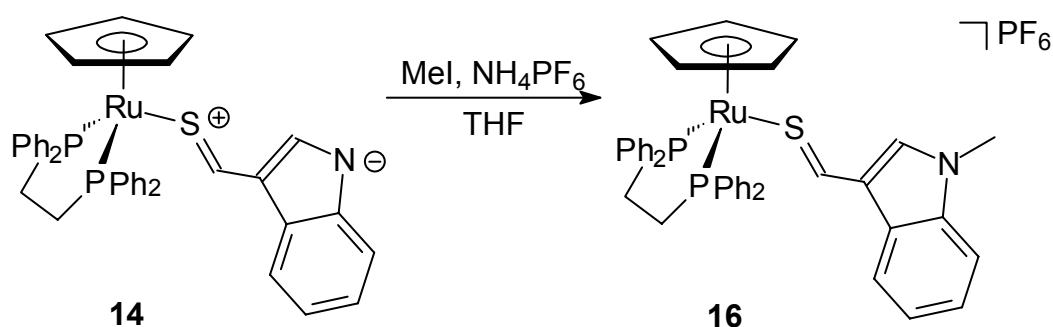
Der Thioaldehyd-Komplex **13** nimmt eine besondere Position in der Reihe der vorgestellten Thioaldehyd-Komplexe ein. Aufgrund des nur schwach basischen Stickstoffatoms am Indol-Substituenten kann der Komplex **13** leicht deprotoniert werden.

Gleichung 37:



Der Neutral-Komplex **14** fällt dabei als gelb-orangefarbenes Kristallpulver in nahezu quantitativer Ausbeute an. Die spektroskopischen Daten der Verbindung **14** wurden analog zu **13** ausgewertet und sind in Tabelle 3 aufgenommen. Die Verbindung **14** ist hochreaktiv. Wasserspuren im verwendeten Lösungsmittel oder die Zugabe von Säure überführt den neutralen Komplex zurück in die Ausgangsverbindung. Die Umsetzung mit Alkylierungsmitteln wie Methyljodid oder Dimethylsulfat führt zu Verbindung **16**.

Gleichung 38:

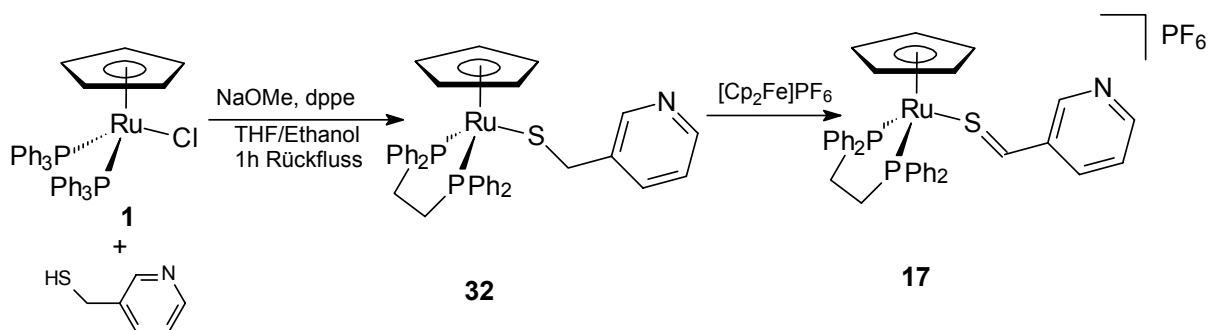


Auf diese Weise ist es möglich, in der Nachbarschaft zur Thiocarbonylfunktion Substituenten einzuführen, die die sterischen und elektronischen Verhältnisse gezielt beeinflussen. Die dadurch erreichten Effekte werden in Kapitel 4.3.7 genauer diskutiert. Um hohe Ausbeuteverluste durch nachträgliches Derivatisieren des Thioaldehydkomplexes **14** zu vermeiden, empfiehlt es sich auf die entsprechend funktionalisierten Aldehydvorstufen zurück zu greifen (vgl. Gleichung 36). Wie schon oben erwähnt gelingt nach W. A. Schenk und T. Stur die Darstellung von kationischen Thio-benzaldehyd-Komplexen auch durch Umsetzung der entsprechenden Benzylthiolat-Komplexe mit Trityliumhexafluorophosphat.<sup>[49, 75]</sup> Dabei wird durch das Trityliumkation formal ein Hydridion am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Thiolatliganden abgespalten. Elektrochemische Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass neben der direkten Hydridübertragung auch eine weitere mechanistische Alternative denkbar ist. Es sind wahrscheinlich zwei nacheinander ablaufende Ein-Elektronen-Übertragungsschritte mit nachfolgender Abspaltung eines Protons, die zum Thioaldehyd-Komplex führen. Belegt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass die Synthese auch bei Verwendung von Ferroceniumhexafluorophosphat  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$  als Oxidationsmittel anstelle von  $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$  gelingt.

In Anlehnung an diese Synthesevorschrift sollte geprüft werden, ob sich die Verbindung **17** auch auf diesem Weg darstellen lässt. Den für die Darstellung benötigten

Pyridylthiolat-Komplex erhält man problemlos nach einer modifizierten Literaturvorschrift. <sup>[76]</sup> 3-Pyridylmethanthiol wird in situ mit Natriummethanolat-Lösung deprotoniert und im 1.2-fachen Überschuss mit  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  (**1**) und dppe zur Reaktion gebracht.

Gleichung 39:



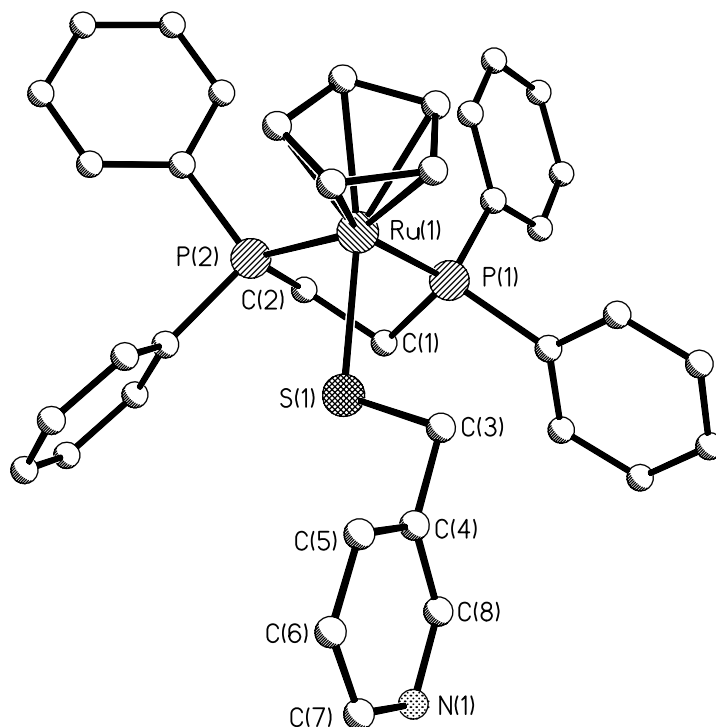
Die Synthese von 3-Pyridylmethanthiol wird nach Literaturvorgaben durchgeführt. Der Thiolat-Komplex **32** fällt in nahezu quantitativer Ausbeute als gelbes Kristallpulver an, das als Feststoff und in Lösung unter Inertgasbedingungen längere Zeit stabil ist. Das Löslichkeitsverhalten entspricht dem anderer bekannter Thiolat-Komplexe. Die Verbindung **32** ist in Benzol, Toluol, THF und Dichlormethan gut löslich, während die Löslichkeit in unpolaren Solventien wie Petrolether und Pentan stark abnimmt. Eine säulenchromatographische Reinigung ist trotz des Pyridylrestes zersetzungsfrei möglich, dies aber unter Inkaufnahme erheblicher Ausbeuteverluste. Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 7 angegeben. Die anschließende Umsetzung mit Ferroceniumhexafluorophosphat zu Verbindung **17** verläuft problemlos.

Tabelle 7: Charakteristische NMR-Daten von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCH}_2\text{-}m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$  (**32**)

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>31</sup> P-NMR
SCH <sub>2</sub>	2.71 (s)	36.4 (m)	81.0 (s)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.83 (s)	81.8 (s)	

#### 4.2.2 Struktur von $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCH}_2\text{-}m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**32**)

Von Verbindung **32** konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung aus Toluol/Pentan erhalten werden. Thiolat-Liganden besitzen am Schwefel ein  $\sigma$ -Donor-Orbital und ein freies Elektronenpaar mit 3p-Charakter. Letzteres hat die geeignete Symmetrie, um mit Metall-d-Orbitalen eine  $\pi$ -Donor-Wechselwirkung einzugehen, die bei  $d^6$ -Komplexen wie **32** antibindend ist.

Abbildung 3: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCH}_2\text{-}m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$  (**32**)Tabelle 8: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCH}_2\text{-}m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$  (**32**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 225.53(5)	S1-C3 = 183.3(2)	S1-Ru-P1 = 85.99(17)	C3-S1-Ru = 107.49(7)
Ru-P2 = 226.43(4)	C3-C4 = 149.6(3)	S1-Ru-P2 = 87.23(16)	C4-C3-S1 = 107.19(13)
Ru-S1 = 239.97(5)		P1-Ru-P2 = 83.36(16)	

Aufgrund dieser ungünstigen Verhältnisse nimmt der Thiolat-Ligand eine für ihn optimale Orientierung ein, in der er weitestgehend die antibindende Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Schwefel mit den besetzten Grenzorbitalen der Symmetrie  $a'$  und  $a''$  am Komplexfragment vermeidet. Der Ru-S-Bindungsabstand kann hier als Gradmesser für die  $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Wechselwirkung verwendet werden. Der Ru-S-Abstand entspricht mit 239.9 pm nahezu dem der Verbindungen  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SCH}_2\text{-}m\text{-F-C}_6\text{H}_4)]$  (239.5 pm)<sup>[64]</sup> und  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{NO})(\text{SCMe}_3)]^+$  (238.6 pm)<sup>[77]</sup> und deutet

damit auf eine Bindung des  $\sigma$ -Donortyps mit keinem oder nur geringem  $\pi$ -Bindungsanteil hin.

### 4.3 Koordinationsweise der Thioaldehyd-Liganden

#### 4.3.1 ( $\eta^1/\eta^2$ )-Koordinationsgleichgewichte in Lösung

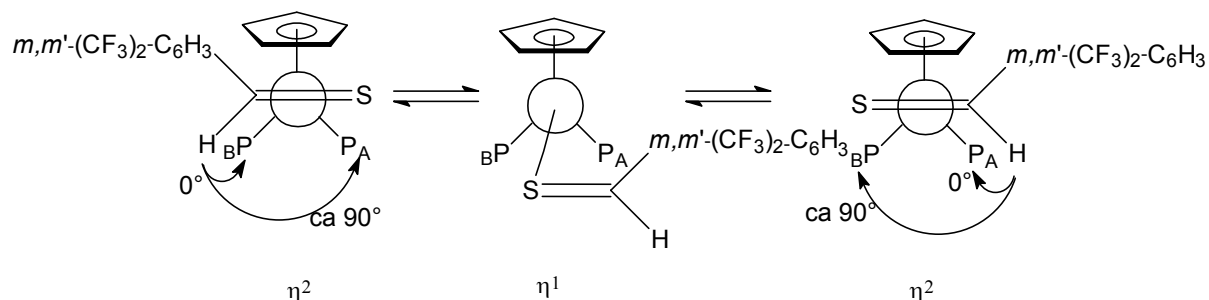
Im Kapitel 2.2.1 ist bereits näher auf die zwei möglichen Koordinationsformen, die bei Thiobenzaldehyd-Komplexen auftreten können, eingegangen worden. Wie von H. Fischer gezeigt, begünstigen elektronenziehende Arylsubstituenten und tiefe Temperaturen die Bildung des  $\eta^2$ -Isomers. In eigenen früheren Untersuchungen konnte dies bestätigt werden. So zeigte sich bei Verbindung **23** eine deutliche Zunahme des  $\eta^2$ -Isomeren-Anteils bei sinkender Temperatur. An dem dmpe-Komplex **31** sollte untersucht werden, ob durch die Einführung des sterisch wenig anspruchsvollen elektronenreichen dmpe-Chelat-Liganden ein Einfluss auf die Koordinationsgeometrie der Thiobenzaldehyd-Komplexe nachweisbar ist.

Da bei höheren Temperaturen eine Rotation und Inversion sehr schnell erfolgt, sind die Phosphorkerne enantiotop bezüglich der NMR-Zeitskala und somit nur als ein Singulett zu beobachten. Erst bei tiefen Temperaturen ist die Isomerisierung im Vergleich zur NMR-Zeitskala so langsam, dass die Phosphorkerne ihre magnetische Äquivalenz einbüßen und zu einem AB-System aufspalten.

Beim Übergang zu tiefen Temperaturen verschwindet das Singulett im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 57.9 ppm und es bilden sich die zwei Dubletts eines AB-Systems für den  $\eta^2$ -koordinierten Thioaldehyd-Komplex **31** heraus. Die neue Lage der Dubletts bei 60.4 ppm und 58.7 ppm schließt aus, dass es sich bei dem im Raumtemperaturspektrum beobachteten Singulett nur um einen bezüglich der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der beiden  $\eta^2$ -Isomere handelt. Es ist anzunehmen, dass dieser Austausch über das  $\eta^1$ -Isomer abläuft. Die starke Hochfeldverschiebung lässt sich durch den Verlust an Elektronendichte in der  $\pi_{\text{CS}}$ -Bindung erklären, da diese bei  $\eta^2$ -Koordination verstärkt zur Bindungsbildung herangezogen wird. Diese Verschiebung der NMR-Signale nach hohem Feld zeigt sich besonders deutlich bei der Resonanz des Thioaldehyd-Protons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Bei tiefer Temperatur (183 K) lässt sich das für  $\eta^2$ -Koordination typische Dublett bei 5.33 ppm mit einer Kopplung von  $^3J(\text{P},\text{H}) = 12.9 \text{ Hz}$  beobachten. Die Kopplung mit dem zweiten Phosphorkern wird

nicht beobachtet, da der mit ihm eingeschlossene Winkel nahe  $90^\circ$  liegt und damit nach der Karplus-Beziehung sehr klein wird.

Schema 4:



Die Isomerisierungsbarriere kann aus den Daten der Tieftemperatur-Messreihe berechnet werden. Wegen der mit 15 K relativ großen Messschritte ist der erhaltene Wert mit einem gewissen Fehler behaftet.

Unter Verwendung von  $T_c = 259$  K als Temperatur für den Koaleszenzpunkt ergibt sich für  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 49 \text{ kJ/mol} \pm 5 \text{ kJ/mol}$ .<sup>[78]</sup>

#### 4.3.2 ( $\eta^1/\eta^2$ )-Koordination im Kristall

Die von Delbecq und Sautet an Übergangsmetall-Komplexen durchgeführten Extended-Hückel MO-Berechnungen zur  $\eta^1/\eta^2$ -Koordination von Aldehyd- und Keton-Liganden haben gezeigt, dass mit ansteigender Energie der Metall-d-Orbitale die  $\eta^2$  vor der  $\eta^1$ -Koordination bevorzugt wird.<sup>[79]</sup> Zudem begünstigen Substituenten am Carbonyl-Kohlenstoffatom mit Donorcharakter durch Energieerhöhung der C=O-Bindung eine *end on* Koordination des Liganden. Übertragen auf die Thioaldehydfunktion finden sich diese Berechnungen in einer Vielzahl von beobachteten Strukturen bestätigt.<sup>[80]</sup>

Im Folgenden werden die Strukturen von fünf interessanten Thioaldehyd-Komplexen vorgestellt.

#### 4.3.3 Strukturbestimmung von $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$ (**23**)

Die für Diffraktometermessung geeigneten klaren, dunkelroten Kristalle konnten aus Aceton/Pentan erhalten werden. Die Abbildung 4 zeigt die Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$  (**23**), weitere wichtige Bindungswinkel und -abstände

finden sich in Tabelle 9. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 4 das  $\text{PF}_6^-$ -Gegenion weggelassen.

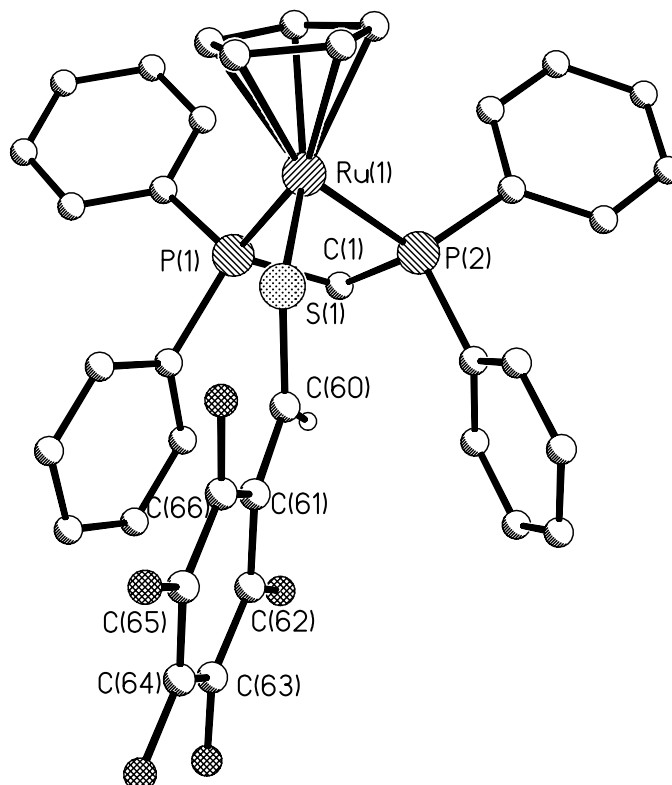


Abbildung 4: Struktur des Kations von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$  (**23**)

Tabelle 9: Wichtige Strukturdaten von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$  (**23**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 229.98(8)	C60-C61 = 145.0(4)	S1-Ru-P1 = 99.73(3)	C61-C60-S1 = 127.0(2)
Ru-P2 = 230.49(8)	P1-C1 = 183.9(3)	S1-Ru-P2 = 99.49(3)	P1-C1-P2 = 93.88(13)
Ru-S1 = 224.75(8)	P2-C1 = 184.7(3)	P1-Ru-P2 = 71.60(3)	C60-S1-Ru = 120.5(11)
S-C60 = 163.5(3)	C62-F62 = 134.1(4)		

Die Verbindung **23** zeigt die typische verzerrt oktaedrische Geometrie, die kaum von dem für diese Verbindungsklasse gewohnten Bild abweicht. Das Fragment  $[\text{CpRu}(\text{dppm})]^+$  besitzt mit seinen Ruthenium-Phosphorabständen von 229.9 pm und

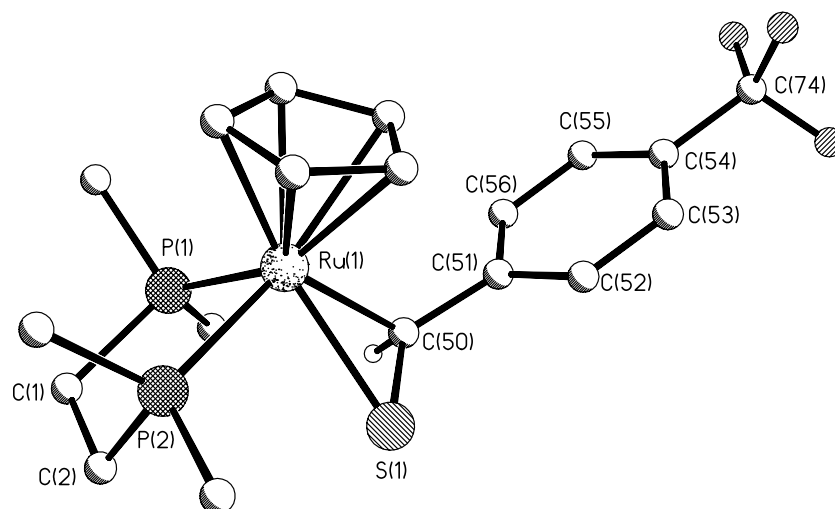


230.4 pm sowie einem P1-Ru-P2-Winkel von  $71.6^\circ$  vergleichbare Strukturparameter wie sie auch bei den Verbindungen  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  <sup>[51]</sup> oder  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  <sup>[75]</sup> beobachtet werden. Die Pentafluorphenylgruppe und das Fragment  $[\text{CpRu}(\text{dppm})]^+$  nehmen als sterisch anspruchsvolle Substituenten *trans*-Positionen bezüglich der C=S-Bindung ein. Mit seiner parallel zum Cp-Ring ausgerichteten  $\pi$ -Bindung orientiert sich der Thioaldehyd-Ligand genau zwischen den beiden Phenylringen des Chelatphosphans. Er nimmt damit die Position mit der für ihn geringsten sterischen Wechselwirkungen ein. Wie von H. Fischer *et. al.* gezeigt wurde, liegen alle  $\eta^1$ -koordinierten Thioaldehyd-Komplexe in der thermodynamisch bevorzugten E-Konfiguration vor. <sup>[80]</sup>

Der C=S-Abstand beträgt 163.5 pm und unterscheidet sich damit nur geringfügig von den Werten anderer Thioaldehyd-Komplexe. Der oben als Beispiel aufgeführte Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  hat eine im Rahmen der Standardabweichung identische C=S-Bindungslänge von 163.2 pm. Die Bindungslängen sind damit nur unwesentlich länger als die 160.2 pm im unkoordinierten und durch *tert*-Butyl-Substituenten geschützten 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)thiobenzaldehyd. <sup>[81]</sup> Dies ist ein Beleg dafür, dass die elektronischen Verhältnisse an der C=S-Doppelbindung weitestgehend erhalten bleiben.

#### 4.3.4 Strukturbestimmung von $[\text{CpRu}(\text{dmpe})(\eta^2\text{-SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]\text{BPh}_4$ (**30**)

Kristalle mit zufrieden stellender Qualität konnten erst durch Verwendung von  $\text{BPh}_4^-$  als Gegenion erhalten werden. Die genauere Betrachtung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Tiefemperaturspektren von **31** zeigt das Erscheinen eines AB-Systems unterhalb etwa 250 K. Daraus lässt sich wie unter 2.2.1 gezeigt die *side-on* Koordination des Thioaldehydliganden bei tiefen Temperaturen ableiten. Diese Koordinationsweise gilt auch für den Festkörperzustand, wie anhand der Röntgenstrukturanalyse des Thiobenzaldehyd-Komplexes **30** nachgewiesen werden konnte. **30** kristallisiert in der polaren Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$ . Die Strukturbestimmung wurde an einem Kristall des (S)-Enantiomers durchgeführt.

Abbildung 5: Struktur des Kations von  $[\text{CpRu}(\text{dmpe})(\eta^2\text{-SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]\text{BPh}_4$  (**30**)Tabelle 10: Wichtige Strukturdaten von  $[\text{CpRu}(\text{dmpe})(\eta^2\text{-SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]\text{BPh}_4$  (**30**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 230.44(8)	C50-Ru = 224.0(3)	P1-Ru-P2 = 81.29(3)	S1-C50-C51 = 121.4(2)
Ru-P2 = 231.39(8)	P1-C1 = 184.6(3)	C50-S1-Ru = 63.78(10)	S1-C50-Ru = 72.96(11)
Ru-S1 = 238.70(8)	P2-C2 = 181.9(3)	C50-Ru-S1 = 43.26(8)	Ru-C50-C51 = 116.3(2)
S-C50 = 171.1(3)	C1-C2 = 150.0(5)		

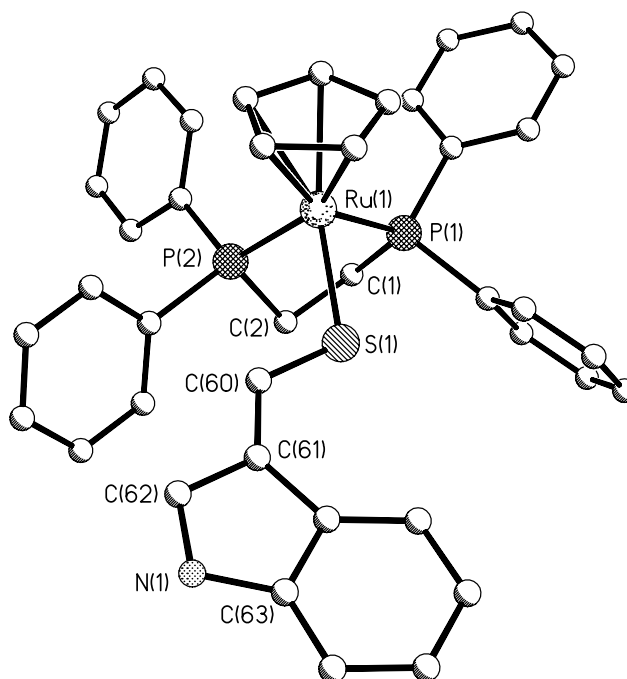
Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 5 das  $\text{BPh}_4$ -Gegenion weglassen. Die wichtigsten Bindungswinkel und Bindungslängen finden sich in der Tabelle 10. Durch die Verwendung des sehr basischen Phosphans dmpe ist es gelungen, ausreichend Elektronendichte auf das Metall zu übertragen, um eine  $\eta^2$ -Koordination des Thioaldehyd-Liganden zu begünstigen. Nach Dewar-Chatt-Ducanson erfolgt bei der *side on* Koordination eine Rückbindung aus den besetzten d-Orbitalen des hier vorliegenden Ruthenium- $d^6$ -Kations in das  $\pi^*$ -Orbital der C=S-Doppelbindung und damit zu der beobachteten Bindungsverlängerung.

Im Vergleich zur *end on* Koordination wie beim Thioaldehyd-Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\eta^1\text{-SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$  (**23**) vergrößert sich der S=C-Bindungsabstand von 163.5 pm bei Komplex **23** auf 171.1 pm bei Komplex **30** und nähert sich damit

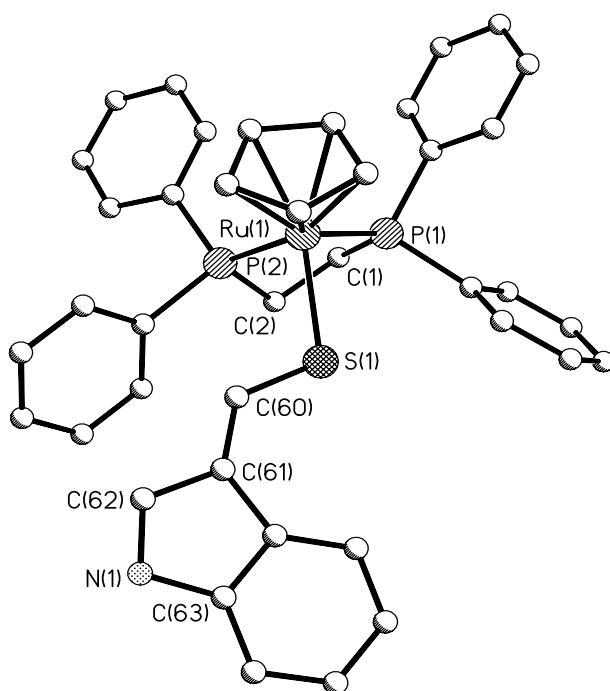
einer S-C-Einfachbindung 183.3 pm bei Komplex **32** an, wie sie schon bei in Kapitel 4.2.2 diskutiert wurde. Die Ru-C-Bindungslänge (224.0 pm) lässt sich trotz der Metallathiocyclopropan-Struktur gut mit einer normaler Ruthenium-Alkylkohlenstoff-Bindung vergleichen. Typisch für Metall-Schwefel-Kohlenstoff-Dreiringe ist der Winkel am Schwefel, der kaum von den idealen 60° abweicht, während die beiden anderen Dreieckswinkel vom Metall und den Substituenten am Kohlenstoff abhängen.<sup>[82,83]</sup> Bemerkenswert ist, dass die Phenylgruppe nicht *trans*, sondern in der sterisch anspruchsvolleren *cis*-Stellung zum Cp-Liganden steht. Die Geometrie des übrigen [CpRu(dmpe)]-Fragmentes deckt sich mit der anderer Verbindungen, die dieses Fragment enthalten.<sup>[84]</sup>

#### 4.3.5 Strukturbestimmung von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)]PF<sub>6</sub> (**13**)

Abbildung 6 zeigt das Kation von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)]PF<sub>6</sub> (**13**) als Beispiel einer Kristallstruktur eines η<sup>1</sup>-koordinierten heteroaromatischen Thioaldehydes (das PF<sub>6</sub>-Anion wurde zur besseren Übersicht weggelassen). Die für eine Messung am Röntgendiffraktometer geeigneten Kristalle konnten durch Überschichten einer Acetonlösung mit Petrolether erhalten werden. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel dieser Struktur sind in der Tabelle 11 zusammengefasst. Da sich die Komplexe **14** und **15** für den direkten Vergleich anbieten, wird für die weitere Strukturdiskussion auf Kapitel 4.3.7 verwiesen.

Abbildung 6: Struktur des Kations von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NH})]\text{PF}_6$  (**13**)Tabelle 11: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NH})]\text{PF}_6$  (**13**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 228.14(7)	C60-C61 = 139.7(4)	P1-Ru-P2 = 82.94(2)	C61-C60-S1 = 125.7(2)
Ru-P2 = 228.10(7)	C61-C62 = 139.9(4)	S1-Ru-P2 = 89.63(2)	C62-C61-C60 = 121.7(3)
Ru-S1 = 234.49(7)	C62-N1 = 132.7(4)	S1-Ru-P1 = 91.40(2)	N1-C62-C61 = 110.4(3)
S1-C60 = 166.6(3)	C63-N1 = 139.3(4)	C60-S1-Ru = 112.31(10)	
Torsionswinkel (°)			
S1-C60-C61-C62 = -170.8(2)		C60-C61-C62-N1 = 178.3(2)	

4.3.6 Strukturbestimmung von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{N})]$  (**14**)Abbildung 7: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{N})]$  (**14**)Tabelle 12: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{N})]$  (**14**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 228.90(9)	C60-C61 = 137.0(5)	P1-Ru-P2 = 83.17(3)	C61-C60-S1 = 127.9(3)
Ru-P2 = 227.71(9)	C61-C62 = 144.5(5)	S1-Ru-P2 = 92.53(3)	C60-C61-C62 = 124.1(3)
Ru-S1 = 239.67(7)	C62-N1 = 131.4(5)	S1-Ru-P1 = 87.25(3)	N1-C62-C61 = 115.0(3)
S1-C60 = 170.2(3)	C63-N1 = 142.2(5)	C60-S1-Ru = 107.91(13)	
Torsionswinkel (°)			
S1-C60-C61-C62 = -172.2(3)		C60-C61-C62-N1 = 177.2(3)	

Abbildung 7 zeigt die durch Deprotonierung von Verbindung **13** erhaltene ungeladene Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{N})]$  (**14**). Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel dieser Struktur sind in der Tabelle 12 zusammengefasst. Die Diskussion der Struktur erfolgt im nächsten Kapitel.

#### 4.3.7 Strukturbestimmung von $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]\text{PF}_6$ (**15**)

Zusammen mit den Daten von Komplex **13** und **14** bietet sich ein direkter Vergleich der drei Strukturen an. Die Geometrie des  $[\text{CpRu}(\text{dppe})]^+$ -Fragments ist bei allen Komplexen nahezu deckungsgleich. Wie die anderen in dieser Arbeit vorgestellten Halbsandwich-Komplexe des Rutheniums liegen auch die Verbindungen **13**, **14** und **15** als verzerrte Oktaeder vor. Die Ru-P-Bindungslängen liegen mit ca. 228 pm im normalen Bereich. Gleiches gilt auch für die P1-Ru-P2-Bindungswinkel mit ca.  $83^\circ$ . Interessant ist der Vergleich der Thioaldehyd-Liganden untereinander. Die Ru-S-Bindungslängen ändern sich signifikant in Abhängigkeit von den elektronischen Verhältnissen am heteroaromatischen System des Thioformylindol-Liganden. Die kürzeste Bindung mit 230.5 pm wird bei Verbindung

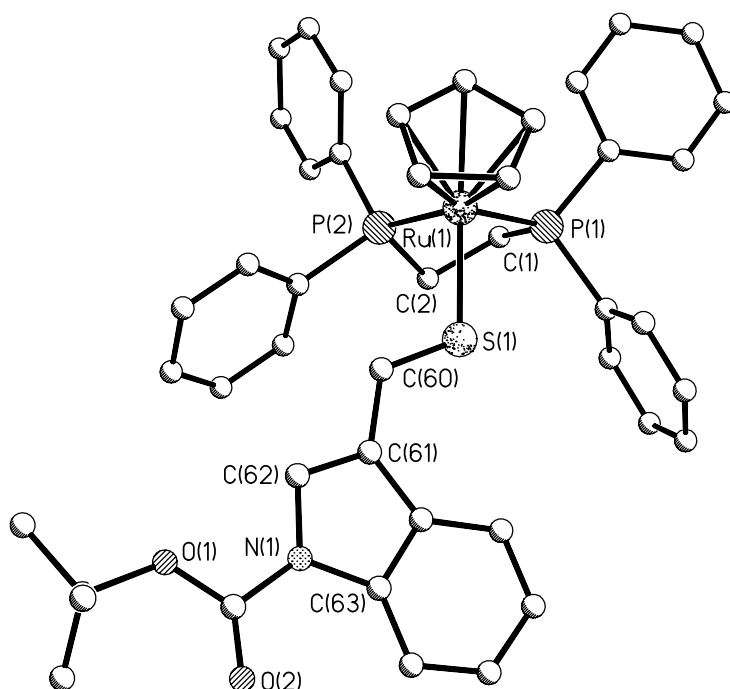


Abbildung 8: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]\text{PF}_6$  (**15**)

Tabelle 13: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]\text{PF}_6$  (**15**)

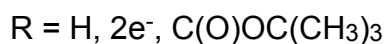
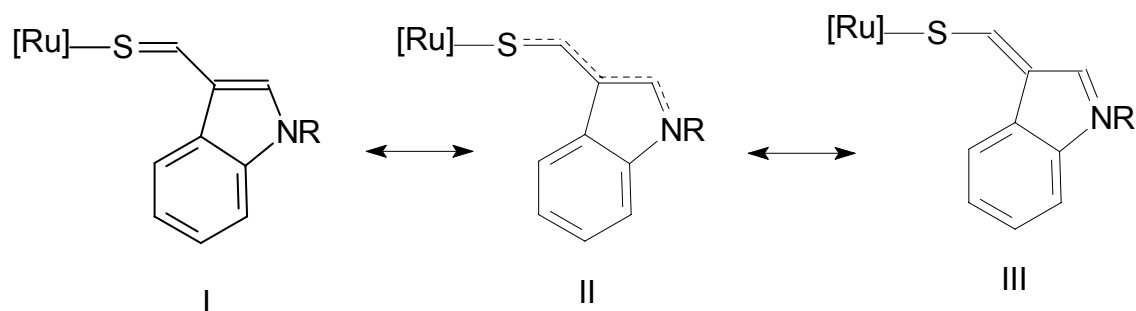
Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 228.60(16)	C60-C61 = 145.3(9)	P1-Ru-P2 = 83.08(5)	C61-C60-S1 = 124.2(5)
Ru-P1 = 230.45(15)	C61-C62 = 135.5(9)	S1-Ru-P2 = 88.50(5)	C62-C61-C60 = 120.2(6)
Ru-S1 = 230.54(15)	C62-N1 = 138.7(8)	S1-Ru-P1 = 88.96(5)	N1-C62-C61 = 109.3(6)
S1-C60 = 164.5(7)	C67-N1 = 142.8(8)	C60-S1-Ru = 112.0(2)	
Torsionswinkel (°)			
S1-C60-C61-C62 = 6.6(11)		C60-C61-C62-N1 = -179.4(6)	

$[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]\text{PF}_6$  (**15**) beobachtet, die sich bis auf 239.6 pm beim Neutral-Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_4\text{NH})]$  (**14**) verlängert.

Der stärker elektronegative Schwefel kann über das konjugierte  $\pi$ -System vermehrt Elektronendichte an sich ziehen. Auch die mit 170.2 pm sehr lange S-C-Bindung in Komplex **14** deutet mehr auf einen  $\text{sp}^3$ - als auf einen  $\text{sp}^2$ -Charakter der Thiocarbonylbindung hin. Dagegen weisen die S=C-Doppelbindungen bei den Komplexen **13** (166.6 pm) und **15** (164.5 pm) normale Bindungsparameter auf. Am einfachsten lassen sich diese sehr unterschiedlichen Bindungsverhältnisse wie in Schema 5 gezeigt durch zwei mesomere Grenzstrukturen erklären.

Die Mesomerie erstreckt sich damit vom Schwefelatom bis zum Stickstoff des Heteroaromaten, wobei alle Atome, wie es durch die Torsionswinkel belegt wird, in einer Ebene liegen. Durch die Konjugation ergeben sich für den Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NH})]\text{PF}_6$  (**13**) gemittelte Werte für die Einfach- und Doppelbindungen (Grenzstruktur II), während Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]\text{PF}_6$  (**15**) besser durch die linke Grenzstruktur I wiedergegeben wird. Die Struktur des neutralen Thioaldehyd-Komplexes  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{N})]$  (**14**) wird am besten durch die rechte Grenzstruktur III erklärt. Auch die gelbe Farbe von Komplex **14**, eher für Thiolat-Komplexe typisch, ist ein weiterer Hinweis auf diese Mesomerie.

Schema 5:



Komplex/ Abstände (pm)	R u	S	C	C	C	N
<b>13</b>	234.49(7)	166.6(3)	139.7(4)	139.9(4)	132.7(4)	
<b>14</b>	239.67(9)	170.2(3)	137.0(5)	144.5(5)	131.4(5)	
<b>14</b>	230.54(15)	164.5(7)	145.3(9)	135.5(9)	138.7(8)	

#### 4.4 Nucleophile Addition an Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe

Der nucleophile Angriff am Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom gehört zu den grundlegenden Reaktionstypen, die an Thioaldehyd-Komplexen durchgeführt werden können. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass sich Hydride, Alkoxide, Thiolate sowie  $\text{PMe}_3$  problemlos addieren lassen. Erste erfolgreiche Vorarbeit wurde auf diesem Gebiet von T. Stur und F. Servatius im eigenen Arbeitskreis geleistet. Nebenreaktionen traten besonders bei der Verwendung von Organolithium- und Grignardreagenzien auf, die durch ihre umfangreiche Redoxchemie leicht zu Zersetzungsprodukten führten. Synthetisch besser geeignete carbanionische Nucleophile mit einer deutlich geringeren Neigung zu Redoxreaktionen können durch einfache Deprotonierung von CH-aciden Verbindungen wie z.B. Acetylaceton oder Malonsäurediethylester und deren Derivaten dargestellt werden. Die in dieser Arbeit eingesetzten Nucleophile werden in der Reihenfolge ihrer zunehmenden Basizität besprochen. Zweifelsohne besteht ein konzeptioneller Zusammenhang zwischen den Eigenschaften, die man Nucleophilie und Basizität nennt. Es muss aber zwischen der kinetischen Größe Nucleophilie und der thermodynamischen Größe Basizität, die über die Lage des Gleichgewichts bei der Reaktion mit einer Protonensäure definiert ist, klar unter-

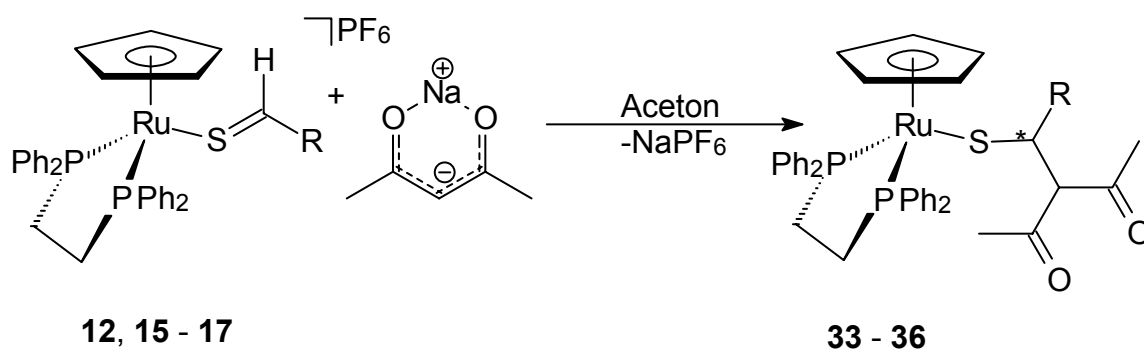


schieden werden. Die relative Nucleophilie einer vorgegebenen Spezies kann je nach Substrat verschieden sein. Eine Absolutskala der Nucleophilie kann daher nicht angegeben werden.

#### 4.4.1 Addition von Acetylaceton

In Anlehnung an die Synthesen von T. Stur und F. Servatius werden die gelösten Thioaldehyd-Komplexe **9**, **12** - **22** mit Natriumacetylacetonat bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Ein rascher Farbwechsel von rot nach gelb zeigt das Ende der Umsetzung an. Die erhaltenen Verbindungen eignen sich nicht für eine säulenchromatographische Aufarbeitung, die Produkte können aber durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan gereinigt werden. Alle Verbindungen fallen als gelbe Pulver an, die in Toluol, THF, Ether und Aceton gut löslich sind. In Lösung neigen alle Komplex langsam zur Zersetzung, sie sind aber als Feststoffe unter Schutzgasatmosphäre längere Zeit lagerfähig.

Gleichung 40:



Rest	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex	<b>12, 33</b>	<b>15, 34</b>	<b>16, 35</b>	<b>17, 36</b>

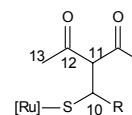
Durch die Addition des achiralen Natriumacetylacetonat fallen die gebildeten Thiolat-Komplexe als racemische Gemische an. Das neu generierte Stereozentrum befindet sich am ehemaligen Thiocarbonyl-Kohlenstoff, während die beiden am  $\alpha$ -Kohlenstoff gebundenen Acylgruppen des Diketons nun diastereotop zueinander sind. Wie erwartet wird NMR-spektroskopisch nur eine Verbindung detektiert. Durch das Stereozentrum verlieren die beiden <sup>31</sup>P-Kerne ihre magnetische Äquivalenz und spalten zu einem AB-System auf.

Auch im Protonenresonanz-Spektrum kann die Diastereotopie der Acylgruppen beobachtet werden, so erhält man für die Methylgruppen zwei unterschiedliche Signale. Der gleiche Effekt findet sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch das Vorhandensein jeweils zweier Signalsätze für die Keto- bzw. Methylkohlenstoffatome bestätigt. Bemerkenswert bei Verbindung **36** ist die im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu beobachtende unterschiedliche Kopplung der beiden Phosphorkerne mit dem Kohlenstoffatom in Benzylstellung mit  $^3J(\text{P},\text{C}) = 7.5 \text{ Hz}$  bzw.  $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.8 \text{ Hz}$ .

Wie aus früheren C,H-COSY-Experimenten bekannt ist, können die Protonenresonanzen des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms am Dicarboxylfragment und die des SCH-Protons zweifelsfrei zugeordnet werden. Demnach ist das Signal des  $\alpha$ -Wasserstoffs stärker zu tiefem Feld hin verschoben. Wie aus Tabelle 14 zu entnehmen ist, zeigen fast alle Verbindungen eine relativ große Kopplung von ca. 12 Hz zwischen diesen beiden Protonen. Prinzipiell wäre damit nach der Karplus-Kurve eine gestaffelte oder verdeckte Konformation denkbar. Unter sterischen Gesichtspunkten ist aber die gestaffelte Konformation die wahrscheinlichere. Belegt wird dies zusätzlich durch die im Abschnitt 4.4.2 diskutierte Struktur der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])]$  (**89**).

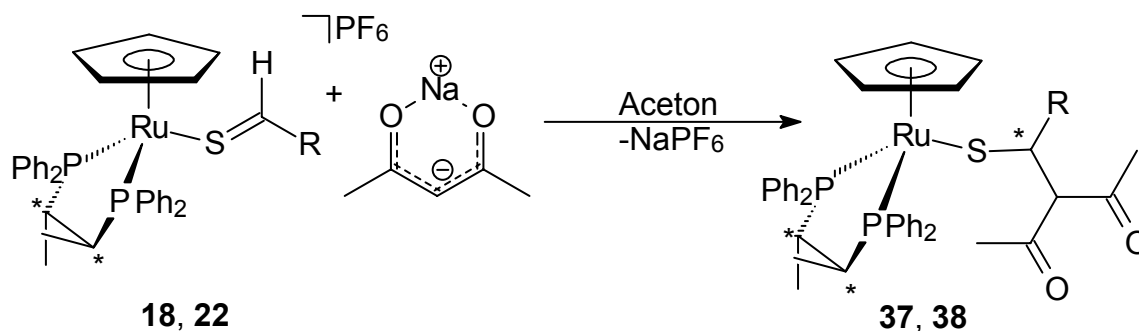
Durch den Einbau des (S,S)-CHIRAPHOS-Liganden erhält das Ruthenium-Fragment stereochemische Information. Hauptmerkmal dieser chiralen Ruthenium-Lewis-Säure sind die in der Literatur beschriebene einfache Synthese sowie deren hohe Stabilität.<sup>[85]</sup> Zudem verspricht dessen Struktur die Möglichkeit für einen seitendifferenzierenden Angriff. Die Umsetzung der Verbindungen **18** - **22** erfolgt analog zu den achiralen Thioaldehyd-Komplexen (vgl. Gleichung 41).

Tabelle 14: Charakteristische NMR-Daten von  
 [CpRu(dppe)(SC(H)-R[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**33** - **36**)



Rest	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NH	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	
Komplex	<b>33</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>34</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>35</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>36</b> in CDCl <sub>3</sub>	
<sup>1</sup> H-NMR	H13	1.71, 1.90 (s)	1.68, 1.97 (s)	1.55, 1.58 (s)	1.59 (s), 1.92 (s)
	SCH	3.36 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.6 Hz)	3.59 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 12.0 Hz)	4.29 (s)	3.10 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.7 Hz)
	H11	4.43 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.6 Hz)	4.35 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 12.0 Hz)	4.68 (s)	3.96 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.7 Hz)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.60 (s)	4.33 (s)	4.90 (s)	4.29 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	C13	33.3, 34.4 (s)	30.0, 33.5 (s)	22.7, 24.4 (s)	27.8, 33.8 (s)
	SCH	38.7 (s)	38.2 (s)	39.4 (s)	42.8 (dd, <sup>3</sup> J(P,C) = 7.5 Hz, <sup>3</sup> J(P,C) = 2.8 Hz)
	C11	76.7 (s)	77.1 (s)	78.6 (s)	77.2 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.8 (s)	82.8 (s)	82.0 (s)	80.9 (s)
	C12	200.9, 202.7 (s)	200.6, 202.7 (s)	201.3, 203.1 (s)	202.2, 203.4 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	81.1, 83.5 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 23.9 Hz)	81.0, 83.0 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 28.7 Hz)	81.1, 83.9 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 23.9 Hz)	79.2, 82.3 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 25.1 Hz)	

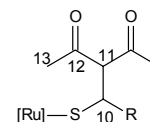
Gleichung 41:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex	<b>18, 37</b>	<b>22, 38</b>

Im Gegensatz zu den dppe-substituierten Komplexen erhält man jedoch nur für die Komplexe **37** und **38** die entsprechenden Additionsprodukte. Diese fallen wie zu erwarten als Diastereomeregemische an. Die Diastereomerenverhältnisse werden durch Integration der Cp-Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Nach Abtrennen der Salze werden die Diastereomere I und II der Verbindung **37** im Verhältnis 53:47 und die der Verbindung **38** im Verhältnis 55:45 erhalten. Wegen der zum Teil hohen Instabilität eines der Diastereomeren kann aber eine Anreicherung des anderen Stereoisomeren nicht ausgeschlossen werden.

Die wichtigsten spektroskopischen Daten finden sich in Tabelle 15. Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Daten weisen die gewohnten Effekte auf. Die für die Verbindung **37** und **38** aufgeführten Verschiebungswerte im  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigen die für (*S,S*)-CHIRAPHOS-Komplexe typischen Verschiebungen auf. Besonders hervorzuheben ist die um ca. 4 ppm deutliche Tieffeldverschiebung der Cp-Signale im  $^{13}\text{C-NMR}$  im Vergleich zu den entsprechenden dppe-Verbindungen.

Tabelle 15: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-R[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**37** - **38**)

R =	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	in CDCl <sub>3</sub>	
Komplex	<b>37</b> Diastereo. I	<b>37</b> Diastereo. II	<b>38</b> Diastereo. I	<b>38</b> Diastereo. II	
<sup>1</sup> H-NMR	H13	1.69, 2.26 (s)	keine Signale	1.62, 2.11 (s)	1.69, 2.44 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.46 (s)		3.79 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.7 Hz)	3.20 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.7 Hz)
	SCH	4.55 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 12.0 Hz)		4.00 (s)	3.70 (s)
		4.83 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 12.0 Hz)		4.24 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.7 Hz)	4.26 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.7 Hz)
	H11				
<sup>13</sup> C-NMR	C13	29.2, 30.7 (s)	keine Signale	24.8, 27.6 (s)	24.3, 27.2 (s)
	SCH	42.5 (m)		40.3 (s)	42.0 (s)
	C11	74.7 (s)		77.2 (s)	78.7 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	84.7 (s)		86.3 (s)	83.3 (s)
	C12	199.5, 202.3 (s)		202.1, 204.1 (s)	203.2, 203.3 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	71.9, 86.7 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 42.3 Hz)	65.8, 89.1 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 48.41 Hz)	71.1, 84.2 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 34.4 Hz)	63.2, 88.0 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 42.9 Hz)	

Versuche die Komplexe **19** und **20** dennoch durch Variation des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur mit Natriumacetylacetonat zur Reaktion zu bringen schlugen fehl. Nach Zugabe eines Überschusses an Nucleophil konnte spektroskopisch nur noch die Zersetzung der Ausgangsverbindungen beobachtet werden. Ein Grund hierfür könnte in der abgeschwächten Reaktivität des elektrophilen Zentrums am Thiocarbonyl-Kohlestoff bedingt durch den +I-Effekt der elektronenreichen heteroaromatischen Substituenten liegen. Weiterhin ist es denkbar, dass durch die Einführung des starren (S,S)-CHIRAPHOS-Liganden der nucleophile Angriff aus sterischen Gründen erschwert ist.

Beim Versuch, die Komplexe **30** und **31** mit Natriumacetylacetonat umzusetzen, werden an Stelle der erwarteten Thiolat-Komplexe nur Zersetzungsprodukte detektiert. Nach anfänglicher Gelbfärbung wechselt die Reaktionslösung binnen weniger

Sekunden ihre Farbe nach Grün. Die bei der Aufarbeitung angefallenen dunkel braunen Kristalle waren von schlechter Qualität und konnten nur für ein vorläufiges Strukturmodell genutzt werden.

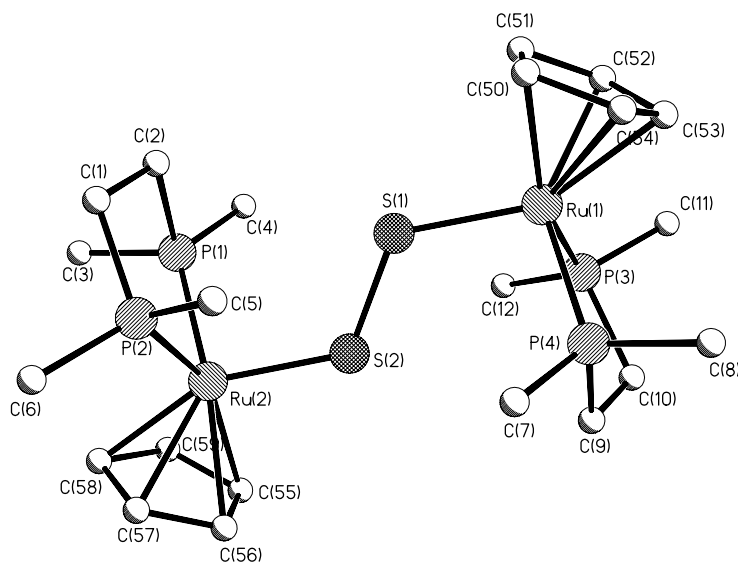
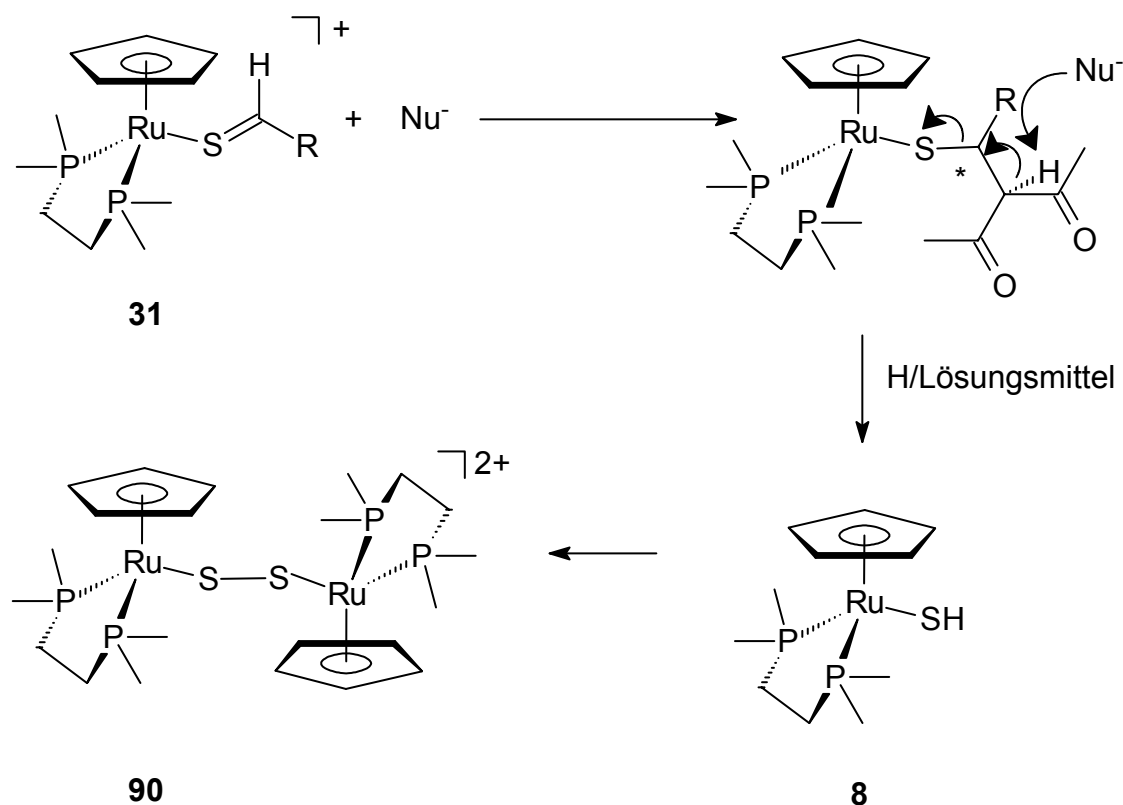


Abbildung 9: Vorläufige Struktur des Kations von  $[\{\text{CpRu}(\text{dmpe})\}_2(\mu\text{-S}_2)](\text{BPh}_4)_2$  (**90**)

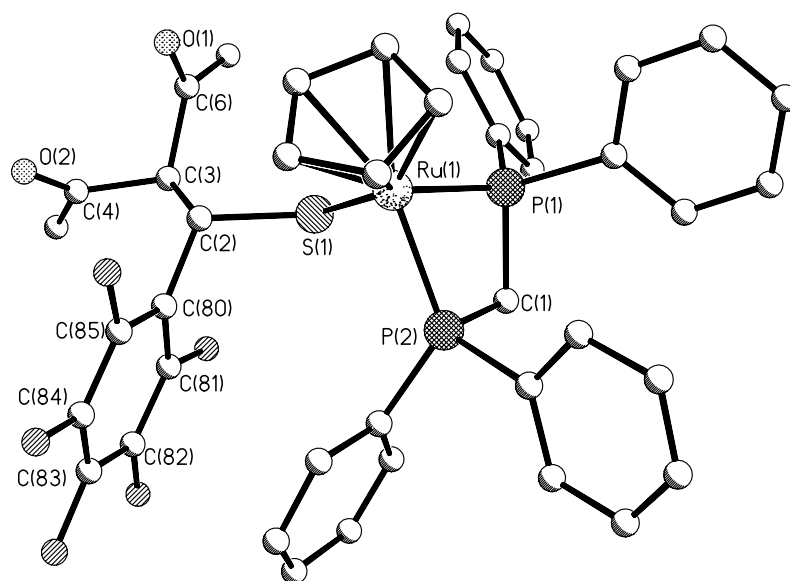
Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, können in Gegenwart von noch nicht umgesetztem Nucleophil Eliminierungsreaktionen an dem bereits gebildeten Thiolat-Komplex initiiert werden (siehe Gleichung 42).<sup>[72]</sup> Im weiteren Verlauf der Reaktion wird durch oxidative Kupplung aus zwei Molekülen  $[\text{CpRu}(\text{dmpe})\text{SH}]$  (**8**) der Schwefel-verbrückte Zweikern-Komplex  $[\{\text{CpRu}(\text{dmpe})\}_2(\mu\text{-S}_2)](\text{BPh}_4)_2$  gebildet.<sup>[86,87]</sup>

Gleichung 42:



#### 4.4.2 Strukturbestimmung von $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])]$ (**89**).

Die Addition eines Nucleophils an das Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom hat entscheidenden Einfluss auf die Geometrie des gesamten Moleküls. Die Bindungsordnung verringert sich zwischen Schwefel und Kohlenstoff von zwei auf eins. Durch die Rehybridisierung am Schwefel von  $\text{sp}^2$  beim Thioaldehyd-Komplex **23** auf  $\text{sp}^3$  beim Thiolat-Komplex **89** ändern sich die Bindungslängen drastisch. Der Ru-S-Abstand verlängert sich um 13.4 pm auf 238.1 pm und entspricht damit dem typischer Thiolat-Liganden, wie sie in Kapitel 4.2.2 besprochen wurden. Belegt wird der  $\text{sp}^3$ -Charakter am Schwefel auch durch den Ru-S1-C3-Winkel von  $112.31^\circ$ . Die C-S-Abstände von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])]$  (**89**) mit 183.4 pm und von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCH}_2-m-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$  (**32**) mit 183.3 pm sind unter Berücksichtigung der Standardabweichung nahezu identisch mit denen des freien Methylmercaptans mit 181.5 pm. Die zwei Diederwinkel S1-C2-C3-C4 und C80-C2-C3-C6 unterscheiden sich mit  $168.5^\circ$  und  $164.5^\circ$  kaum voneinander und bestätigen die im  $^1\text{H-NMR}$  vorhergesagte gestaffelte Konformation der Substituenten am Thiolat-Liganden.

Abbildung 10: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])]$  (**89**)Tabelle 16: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])]$  (**89**)

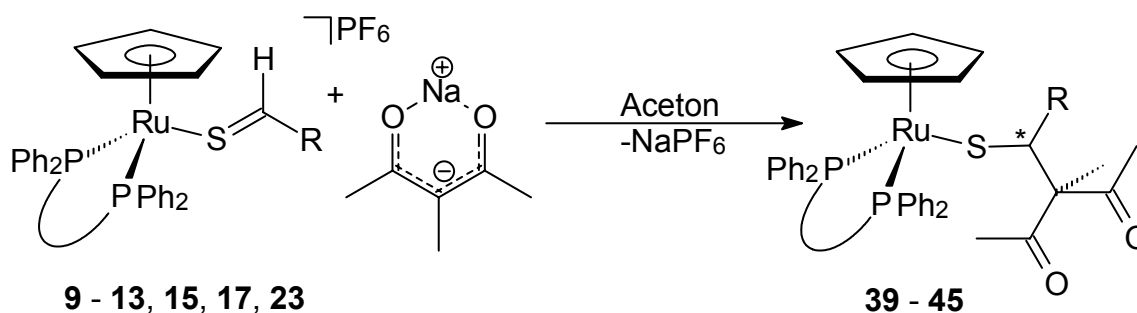
Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 226.13(6)	C2-C3 = 154.0 (4)	P1-Ru-P2 = 70.72(2)	C80-C2-S1 = 114.5(18)
Ru-P2 = 227.61(8)	C3-C4 = 152.9(4)	S1-Ru-P2 = 85.34(2)	C4-C3-C6 = 110.0(2)
Ru-S1 = 238.17(7)	C4-O2 = 119.2(5)	S1-Ru-P1 = 83.64(2)	P1-C1-P2 = 91.39(12)
S1-C2 = 183.4(3)		C2-S1-Ru = 112.31(9)	
Torsionswinkel (°)			
S1-C2-C3-C4 = 168.5(2)		C80-C2-C3-C6 = 164.5(2)	

#### 4.4.3 Addition von Methylacetylaceton

Als weiteres sterisch nicht allzu anspruchsvolles 1,3-Diketon wurde Methylacetylaceton eingesetzt. Durch Einführen der Methylfunktion am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom kann auf einfache Weise der räumliche Anspruch erhöht und die Nucleophilie herabgesetzt werden. Die Umsetzung zu den entsprechenden Thiolat-Komplexen verläuft dennoch problemlos.



Gleichung 43:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Phosphan P∩P	dppe/dppm	dppe	dppe
Komplex	<b>9, 23, 39, 45</b>	<b>10, 40</b>	<b>11, 41</b>
Rest	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Phosphan P∩P	dppe	dppe	dppe
Komplex	<b>12, 42</b>	<b>15, 43</b>	<b>17, 44</b>

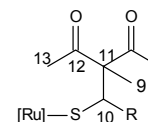
Die Verbindungen **39 - 45** können als gelbe bis orangefarbene Pulver in guten Ausbeuten isoliert werden. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften bezüglich der Löslichkeit und der Lagerfähigkeit den bereits beschriebene Acetylacetonaddukten. Die einzelnen spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 17 und 18 aufgelistet. Das Auftreten von AB-Systemen in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der untersuchten Substanzen deutet wieder auf den Verlust der magnetischen Äquivalenz an den Phosphoratomen hin. In den <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten werden keine Auffälligkeiten beobachtet.

Tabelle 17: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dpmp)(SC(H)-R[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**45**)

R =		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Komplex	45 in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
<sup>1</sup> H-NMR	H13	1.41, 2.00 (s)	<sup>13</sup> C-NMR	C9	17.8 (s)
	SCH	4.69 (s)		SCH	43.9 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.80 (s)		C11	72.2 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	14.3, 14.9 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 95.5 Hz)			C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	79.4 (s)
				C12	205.7, 205.9 (s)

## 4 Diskussion der Ergebnisse

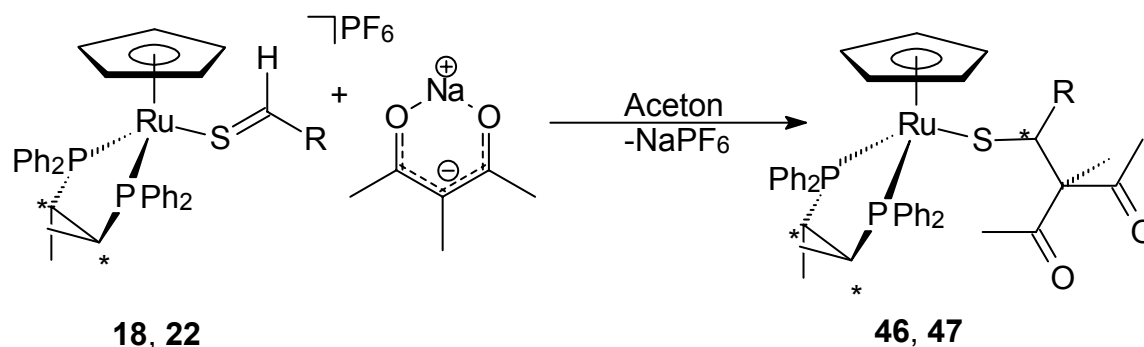
Tabelle 18: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppe)(SC(H)-R[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**39** - **44**)



R =	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	p-(CF <sub>3</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	m,m'-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	
Komplex	<b>39</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>40</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>41</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
<sup>1</sup> H-NMR	H13	1.35, 1.82 (s)	1.47, 1.56 (s)	1.30, 1.46 (s)
	H9	2.03(s)	1.84 (s)	1.76 (s)
	SCH	4.64 (s)	4.13 (s)	3.96 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.77 (s)	4.28 (s)	4.31 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	C9	17.3(s)	14.2 (s)	15.0 (s)
	SCH	43.3 (m)	50.7 (m)	48.5 (m)
	C11	73.1 (s)	73.5 (s)	72.1 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	80.7 (s)	81.0 (s)	81.2 (s)
	C12	204.7, 206.3 (s)	204.0, 205.0 (s)	202.9, 205.8 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	79.3, 81.0 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 23.4 Hz)	81.8, 83.6 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 23.6 Hz)	81.8, 84.1 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 23.7 Hz)	
R =	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	m-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	
Komplex	<b>42</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>43</b> in [D <sub>6</sub> ]-Aceton	<b>44</b> in CD <sub>3</sub> CN	
<sup>1</sup> H-NMR	H13	1.28, 1.59 (s)	1.33, 1.58 (s)	1.54, 1.72 (s)
	H9	1.79 (s)	1.69 (s)	2.01(s)
	SCH	3.91 (s)	3.85 (s)	3.75 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.60 (s)	4.28 (s)	5.08 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	C9	14.2 (s)	16.6 (s)	12.6 (s)
	SCH	44.4 (m)	44.3 (m)	kein Signal
	C11	73.3 (s)	74.5 (s)	70.5 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.7 (s)	83.7 (s)	82.2 (s)
	C12	204.2, 206.3 (s)	201.9, 202.8 (s)	192.7, 206.7(s)
<sup>31</sup> P-NMR	82.5, 84.4 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 23.6 Hz)	83.5, 84.1 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 22.6 Hz)	79.3 (s)	

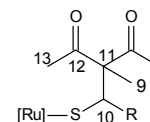
Wie erwartet wird durch die Einführung der Methylgruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoff die Selektivität des nucleophilen Angriffs beeinflusst.

Gleichung 44:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex	<b>18, 46</b>	<b>22, 47</b>

Analog zu den Umsetzungen mit Natriumacetylacetonat bleibt aber die Addition des Methylacetylacetonat-Nucleophil auf die chiralen Thioaldehyd-Komplexe **18** und **22** beschränkt. Die erhaltenen Diastereoselektivitäten liegen mit 66:34 für Verbindung **46** und 68:32 für **47** deutlich über den bei den Acetylacetonaddukten beobachteten Werten. Da ein Wechsel zu tieferen Temperaturen oder die Reaktionsführung in anderen Lösungsmitteln zu keiner signifikanten Veränderung der Diastereomeren-Verhältnisse geführt hat, liegt der Schluss nahe, dass für die Änderung der *dr*-Werte vor allem der sterische Anspruch des verwendeten Nucleophils ursächlich ist. In Tabelle 19 sind die wichtigsten NMR-spektroskopischen Werte der beiden Verbindungen **46** und **47** zusammengefasst.

Tabelle 19: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-R[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**46** - **47**)

Rest		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N in CDCl <sub>3</sub>	
Komplex		46 Diastereo. I	46 Diastereo. II	47 Diastereo. I	47 Diastereo. II
<sup>1</sup> H-NMR	H13	1.78, 1.82 (s)	1.66, 1.69 (s)	1.81, 2.04 (s)	1.30, 1.91(s)
	H9	2.27 (s)	2.26(s)	2.32 (s)	2.17 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.41 (s)	4.37 (s)	4.35 (s)	4.03 (s)
	SCH	4.46 (s)	4.57 (s)	4.42 (s)	4.31 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	C9	14.2 (s)	14.3 (s)	12.9(s)	12.5(s)
	C13	27.2, 30.4 (s)	27.0, 30.1 (s)	31.5, 34.3 (s)	31.9, 34.0 (s)
	SCH	45.9 (m)	43.2 (s)	kein Signal	kein Signal
	C11	72.6 (s)	73.6 (s)	77.2 (s)	75.5 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	84.2 (s)	82.5(s)	82.8 (s)	82.3 (s)
	C12	204.5, 207.3 (s)	204.7, 206.0 (s)	190.7, 205.1 (s)	190.4, 203.3 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	66.3, 87.6 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 46.1 Hz)	71.2, 84.2 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 46.1 Hz)	73.9, 88.7 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 38.0 Hz)	70.1, 86.3 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 37.2 Hz)	

#### 4.4.4 Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**45**)

Im Rahmen der unter 4.4.3 beschriebenen Darstellung des Thiolatkomplexes **45** konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. **45** kristallisiert in der polaren Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Die Strukturbestimmung wurde an einem Kristall des (*R*)-Enantiomers durchgeführt. In Abbildung 11 ist die Struktur wiedergegeben. Die wichtigsten Bindungswinkel und -längen sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Struktur deckt sich überwiegend mit der des entsprechenden Thiolatkomplexes [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**89**) aus Kapitel 4.2.2. Fast alle Winkel und Abstände stimmen überein. Wie sich anhand von Abbildung 11 gut erkennen lässt, führt lediglich die Methylgruppe in α-Position zu einer leichten Verdrillung der Acylgruppen am Methylacetylacetonatrest. Der erhöhte steri-

sche Anspruch des Thiolat-Liganden spiegelt sich darüber hinaus auch in der mit 240.9 pm um ca. 3 pm längeren Ru-S-Bindung wieder.

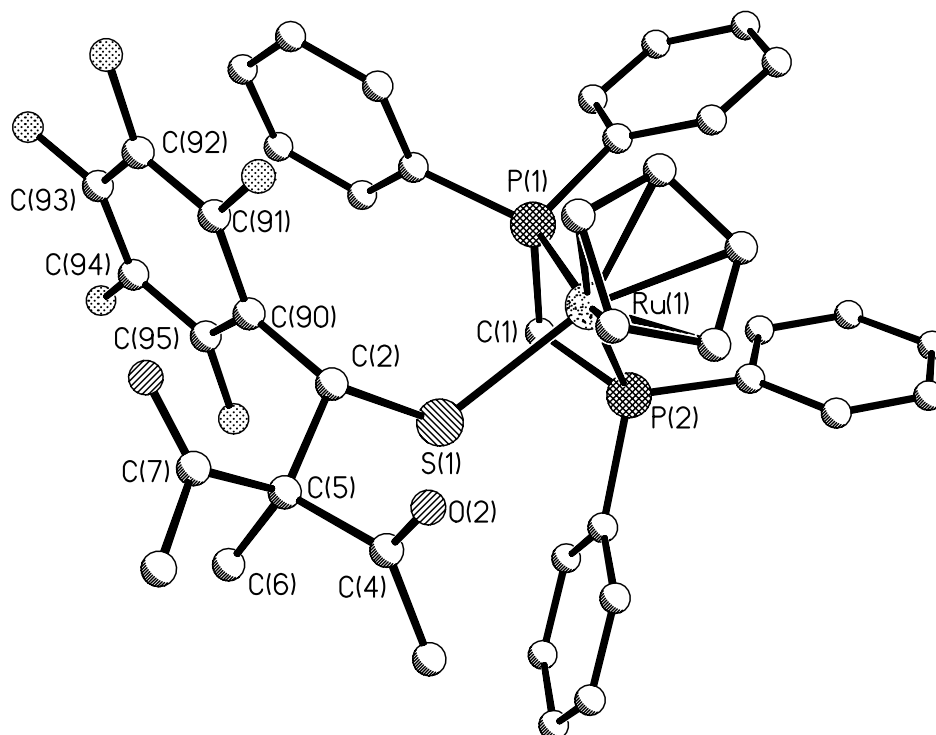


Abbildung 11: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])$  (**45**)

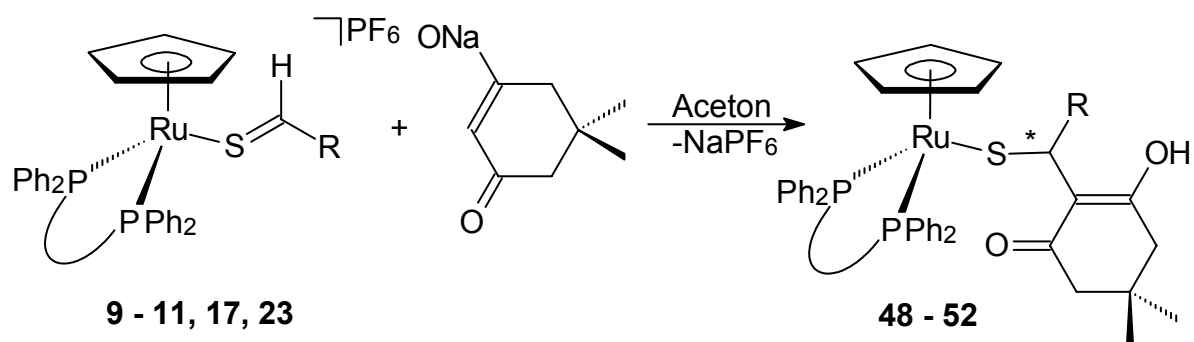
Tabelle 20: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])$  (**45**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 228.81(7)	C2-C5 = 157.1(3)	P1-Ru-P2 = 69.97(2)	C90-C2-S1 = 113.2(2)
Ru-P2 = 229.24(7)	C2-C90 = 151.8(4)	S1-Ru-P2 = 91.70 (2)	C2-C5-C4 = 105.3(2)
Ru-S1 = 240.96(6)	C5-C4 = 155.0(4)	S1-Ru-P1 = 81.77 (2)	P1-C1-P2 = 90.82(12)
S1-C2 = 184.0(3)	C4-O2 = 120.5(4)	C2-S1-Ru = 111.10(7)	

#### 4.4.5 Addition von Dimedon

Versetzt man die Lösungen der Thioaldehyd-Komplexe **9** - **11**, **17** und **23** bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge des Natriumsalzes von Dimedon, so beobachtet man einen sofortigen Farbumschlag von rot nach gelb.

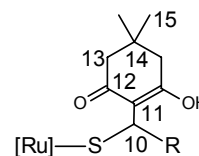
Gleichung 45:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Phosphan P∩P	dppe/dppm	dppe	dppe	dppe
Komplex	<b>9, 23, 48, 52</b>	<b>10, 49</b>	<b>11, 50</b>	<b>17, 51</b>

Nach Aufarbeitung erhält man die gewünschten Dimeronate-Addukte **48** – **52** in guten Ausbeuten als gelbe Kristallpulver. Sie sind unter Schutzgasbedingungen über längere Zeit beständig und entsprechen in ihrem Löslichkeitsverhalten dem schon besprochenen Thiolat-Komplexen. In den Tabellen 21 und 22 sind die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten wiedergegeben. Durch die Nichtäquivalenz der beiden Phosphoratome sind die Signale zu einem AB-System aufgespalten. Einen interessanten Befund ergibt die Auswertung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Analog zu der bei der Addition von Acetylaceton gemachten Beobachtung müsste das SCH-Proton mit dem α-ständigen Proton über eine <sup>3</sup>J-Kopplung zum Dublett aufspalten. Das Ausbleiben dieser Kopplung und das Fehlen der Protonen-Resonanz für das α-ständige Wasserstoffatom deuten aber auf ein Verschieben der Gleichgewichtslage durch Prototropie von der Keto- zur Enolform am Dimeronsubstituenten hin. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten sprechen ebenfalls für das Vorliegen der Enolform. Für die C12-Kohlenstoffatome werden zwei deutlich unterschiedliche Signallagen beobachtet (siehe Tabelle 21 – 22). Darüber hinaus werden diese Daten durch die in Kapitel 4.4-6 diskutierte Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C(H)(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>))] (**49**) belegt.

Tabelle 21: Charakteristische NMR-Daten von  
 [CpRu(dppe)(SC(H)-R[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**48 - 51**)

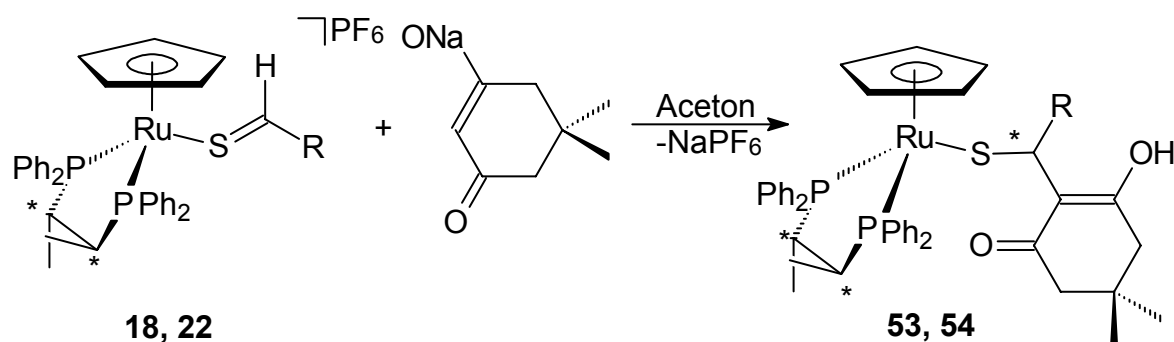


R =		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex		<b>48</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>49</b> in CDCl <sub>3</sub>	<b>50</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>51</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	4.16 (s)	4.44 (s)	4.50 (s)	3.80 (s)
	H11	Enol-Signal wird nicht detektiert	Enol-Signal wird nicht detektiert	Enol-Signal wird nicht detektiert	Enol-Signal wird nicht detektiert
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.72 (s)	4.77 (s)	4.71 (s)	4.58 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	SCH	36.5 (m)	44.5 (m)	43.8 (m)	42.9 (s)
	C11	41.5 (s)	45.4 (s)	45.4 (s)	44.2 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.2 (s)	80.9 (s)	80.9 (s)	81.2 (s)
	C12	175.0, 195.0 (s)	173.5, 195.3 (s)	174.8, 195.5 (s)	205.7 (s) nur ein Signal detektierbar
<sup>31</sup> P-NMR		79.4, 80.6 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 25.9 Hz)	81.1, 83.1 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 27.6 Hz)	80.9, 83.7 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 27.1 Hz)	79.9, 82.3 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 24.3 Hz)

Tabelle 22: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppm)(SC(H)-R[C(H)(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>))] (**52**)

R =		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Komplex <b>52</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	4.33 (s)	<sup>13</sup> C-NMR	C11	kein Signal
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.80 (s)		SCH	38.7 (m)
	H11	Enol-Signal wird nicht detektiert		C13	45.4, 51.3 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	10.4, 15.7 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 95.0 Hz)			C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	79.4 (s)
			C12	175.3, 195.3 (s)	

Gleichung 46:

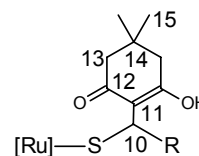


Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex	<b>18, 53</b>	<b>22, 54</b>

Das sterisch anspruchsvolle Dimedonatanion reagiert ebenfalls mit den (S,S)-CHIRAPHOS-Thioaldehydkomplexen **18** und **22** nach Gleichung 46 innerhalb weniger Minuten zu den Thiolat-Komplexen **53** und **54**. Dennoch ist die Reaktionszeit deutlich länger als bei den bisher beschriebenen Additionsreaktionen. Nach analoger Aufarbeitung erhält man die Verbindungen in zufrieden stellenden Ausbeuten von 65% und 55%. Die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse erfolgte bei Verbindung **53** durch die etwas ungenauere Methode der Integration der <sup>31</sup>P-NMR-Rohproduktspektren. Für beide Verbindungen ergibt sich ein Verhältnis Hauptdiastereomer/Nebendiastereomer von 83:17 (**53**) und 80:20 (**54**). Es liegt nahe, die herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit und die erhöhte Diastereoselektivität der Wechselwirkung von räumlichem Anspruch des Nucleophils und chiraler Tasche am Thioaldehyd-Komplex zuzuschreiben. Eine Variation der Temperatur und des Lösungsmittels hatten aber auf die Selektivität der Reaktion keine merklichen Einfluss.

Die Komplexe **53** und **54** verhalten sich NMR-spektroskopisch analog zu den Komplexen **48** – **52**, somit gelten obige Überlegungen zur Konstitution auch für diese Verbindungen. Die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten finden sich in Tabelle 23. Versuche, die Verbindungen **19** und **20** zur Reaktion zu bringen, blieben erfolglos.



Tabelle 23: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(S,S)-CHIRAPHOS(SC(H)-R[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**53** - **54**)

Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
Komplex	<b>53</b> Diastereomer I	<b>53</b> Diastereomer II	
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	4.39 (s)	4.44 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.46 (s)	Signal kann nicht zugeordnet werden
	H11	Enol-Signal wird nicht detektiert	Enol-Signal wird nicht detektiert
<sup>13</sup> C-NMR	SCH	40.2 (s)	Signal kann nicht zugeordnet werden
	C11	Signal kann nicht zugeordnet werden	Signal kann nicht zugeordnet werden
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	83.4 (s)	82.5 (s)
	C12	167.5, 188.9 (s)	176.8, 196.0 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	64.4, 88.2 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 42.9 Hz)	71.5, 84.5 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 40.9 Hz)	
R =	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
Komplex	<b>54</b> Diastereomer I	<b>54</b> Diastereomer II	
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	3.52 (s)	4.16 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.49 (s)	4.29 (s)
	H11	Enol-Signal wird nicht detektiert	Enol-Signal wird nicht detektiert
<sup>13</sup> C-NMR	SCH	40.6 (s)	Signal kann nicht zugeordnet werden
	C11	Signal kann nicht zugeordnet werden	Signal kann nicht zugeordnet werden
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.2 (s)	82.2 (s)
	C12	175.0 (s)	174.8 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	78.6, 86.1 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 40.5 Hz)	69.0, 88.4 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 40.4 Hz)	

#### 4.4.6 Strukturbestimmung von $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{H})\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2])]$ (**49**)

Wie an den beiden zuvor besprochenen Thiolat-Komplexen **89** und **45** wird auch die Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{H})\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2])]$  (**49**) durch carbophile Addition eines Nucleophils erhalten. Die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 24 zusammengefasst. In Übereinstimmung mit dem in Kapitel 4.2.2 diskutierten Thiolat-Komplex zeigt das  $[\text{CpRu}(\text{dppe})]^+$ -Komplexfragment keine Auffälligkeiten.

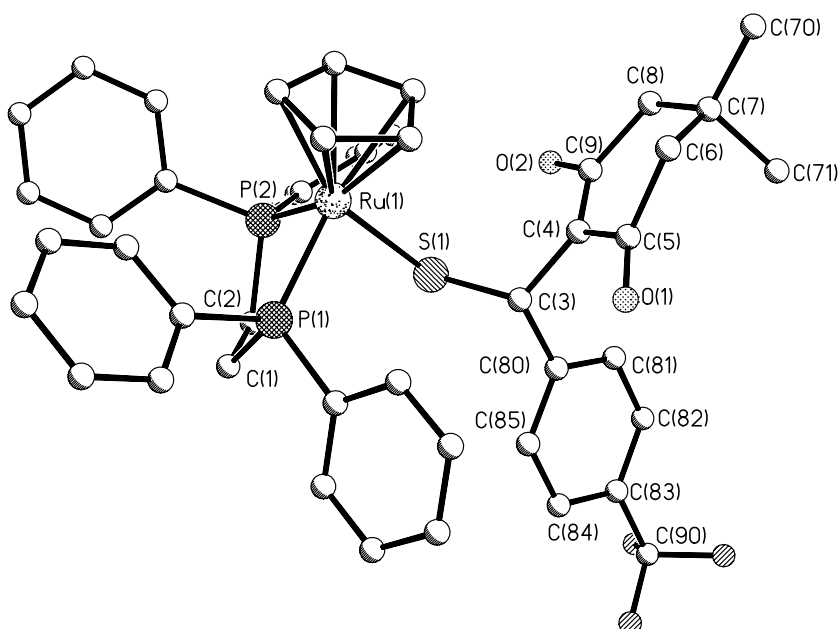


Abbildung 12: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{H})\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2])]$  (**49**)

Tabelle 24: Strukturdaten der Verbindung [CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])PF<sub>6</sub> (**50**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 226.99(9)	C3-C4 = 151.3(5)	P1-Ru-P2 = 82.70(3)	C4-C3-S1 = 116.4(3)
Ru-P2 = 227.63(9)	C4-C5 = 146.6(6)	S1-Ru-P2 = 83.99(3)	C80-C3-S1 = 105.9(3)
Ru-S1 = 241.37(9)	C5-O1 = 123.0(7)	S1-Ru-P1 = 88.93(3)	C5-C4-C3 = 114.8(4)
S1-C2 = 185.4(4)	C9-O2 = 133.5(5)	C3-S1-Ru = 111.17(12)	C3-C4-C9 = 126.2(4)
Torsionswinkel (°)			
S1-C3-C4-C9 = -31.5(5)		C3-C4-C5-O1 = 5.5(10)	
C80-C3-C4-C9 = 91.9(5)		O2-C9-C4-C3 = 1.8(6)	

Im Gegensatz zu den dpmm-Komplexfragmenten der beiden Verbindungen [CpRu(dpmm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**45**) und [CpRu(dpmm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**89**) wird durch das Phosphan dppe der sterische Druck auf die Koordinationsstelle des Thiolat-Liganden deutlich erhöht. Aufgrund der ungünstigen elektronischen Verhältnisse muss der Thiolat-Ligand die für ihn optimale Orientierung einnehmen (vgl. Abbildung 12).

Der Ru-S-Bindungsabstand von 241.3 pm spricht hier für eine typische  $\sigma$ -Donor-Bindung. Interessant ist auch die Übereinstimmung des NMR-spektroskopischen Befunds der gelösten Substanz und der Festkörperstruktur. Die Bindungslängen an einer der Carbonylfunktion entsprechen mit 133.5 pm für C9 - O2 und 134.5 pm für C4 - C9 der Enolform. Die Bindungsparameter der zweiten Carbonylfunktion belegen mit einer C5 - O1-Länge von 123.0 pm und einem C4 - C5-Bindungsabstand von 146.6 pm deren Vorliegen in der Ketoform.

Eine Untersuchung der gesamten Koordinationssphäre auf dirigierende Einflüsse durch Wasserstoff- und Fluor-Brücken-Bindungen blieb ohne Ergebnis.

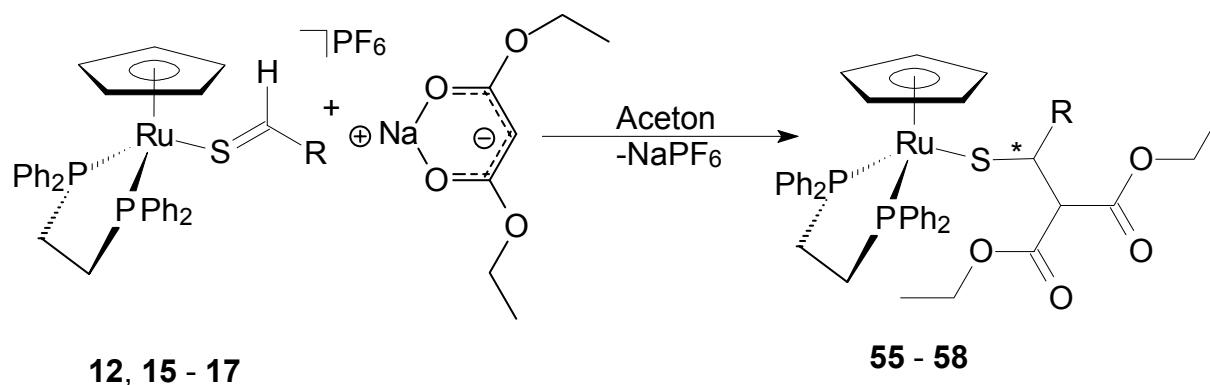
#### 4.4.7 Addition von Malonsäurediethylester

Das eingesetzte Natriumsalz des Malonsäurediethylesters lässt sich ebenso problemlos an die Thiocarbonylfunktion addieren wie die oben beschriebenen 1,3-Dicarbonylverbindungen. Die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel ist trotz der deutlich geringeren Acidität der 1,3-Diester kein Problem. Eine ungewollte Addition von Natriumacetonat wird nicht beobachtet.

## 4 Diskussion der Ergebnisse

Die erhaltenen Thiolat-Komplexe werden auf diesem Syntheseweg in guten Ausbeuten erhalten. Die Komplexe **55** – **58** stellen gelbe, unter Schutzgasatmosphäre stabile Kristallpulver dar. Sie lösen sich relativ gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Benzol, mäßig in Pentan und sehr gut in THF und Aceton. In der Kälte lösen sie sich kaum in Pentan und können daraus gut auskristallisiert werden.

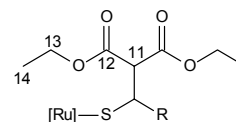
Gleichung 47:



Rest	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex	<b>12, 55</b>	<b>15, 56</b>	<b>16, 57</b>	<b>17, 58</b>

Die SCH- und  $\alpha$ -ständigen Protonen können aufgrund ihrer Kopplungen und Verschiebungen eindeutig festgelegt werden. Interessant ist, dass die Kopplung zwischen diesen beiden Protonen um ca. 1.5 Hz kleiner ist als bei den oben diskutierten Acetylacetonaddukten. Dieser Trend ist bei den weiter unten diskutierten CHI-RAPHOS-Thiolat-Komplexen noch stärker ausgeprägt. Weiterhin fällt auf, dass die SCH- und  $\alpha$ -ständigen Protonen-Resonanzen bei Verbindung **58** durch den elektronenziehenden Pyridinrest zu deutlich höherem Feld verschoben sind. Die anderen gefundenen Signallagen dieser Verbindung zeigen keine Auffälligkeiten.

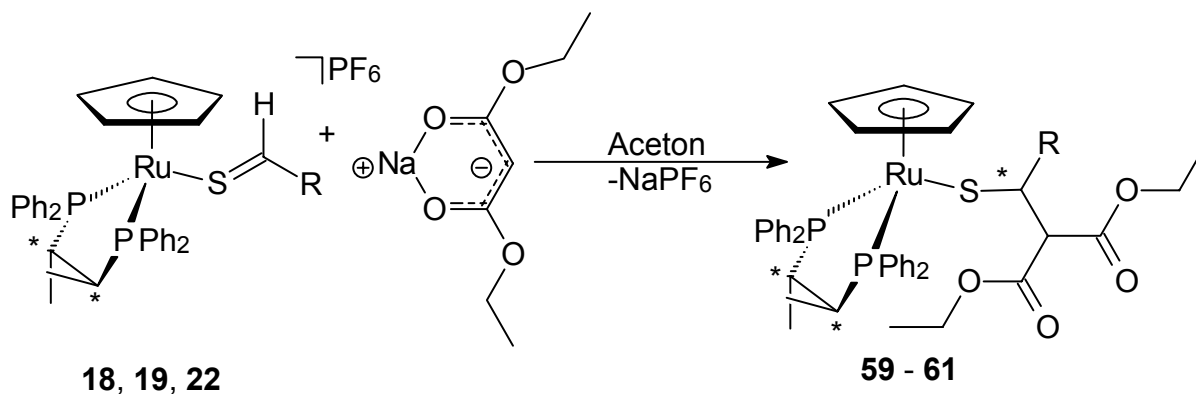
Tabelle 25: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppe)  
(SC(H)-R[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**55** - **58**)



R =		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex		<b>55</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>56</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>57</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>58</b> in CDCl <sub>3</sub>
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	4.02 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 10.8 Hz)	3.83 (m)	4.05 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 10.8 Hz)	3.19 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.2 Hz)
	H11	4.44 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 10.8 Hz)	3.98 (m)	4.38 (s)	3.46 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.2 Hz)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.64 (s)	4.42 (s)	4.78 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 10.8 Hz)	4.29 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	SCH	41.6 (s)	41.5 (s)	56.0 (s)	43.2 (m)
	C11	58.0 (s)	61.1 (s)	62.7 (s)	60.5 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	82.0 (s)	81.5 (s)	81.6 (s)	81.0 (s)
	C12	166.2, 168.5 (s)	167.0, 168.6 (s)	167.4, 169.0 (s)	166.6, 168.1 (s)
<sup>31</sup> P-NMR		82.2, 84.2 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 22.8 Hz)	82.3, 84.2 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 28.3 Hz)	82.2, 84.4 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 22.2 Hz)	81.6, 82.9 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 22.6 Hz)

Die Synthese der CHIRAPHOS-Thiolat-Komplexe **59** - **61** erfolgt ebenfalls ausgehend von den chiralen Thioaldehyd-Komplexen **18**, **19** und **22**. Die Reaktionen können bei Raumtemperatur durchgeführt werden und sind innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Wie schon bei den Umsetzungen mit 1.3-Diketonen beschrieben, zeigen auch hier die beiden Thioformylindol-substituierten Komplexe **20** und **21** keine Reaktivität gegenüber dem eingesetzten Nucleophil.

Gleichung 48:

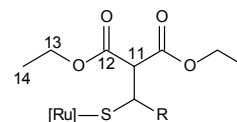


Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex	<b>18, 59</b>	<b>19, 60</b>	<b>22, 61</b>

## 4 Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz dazu werden die Thiolat-Komplexe **59** - **61** in guten Ausbeuten als gelbe Kristallpulver erhalten. Sie zeigen die erwartete gute Löslichkeit in Toluol und Benzol und können gut durch Umkristallisation aus Toluol und Pentan gereinigt werden. Bei Verbindung **61** geht eines der beiden Diastereomere durch den Reinigungsprozess verloren.

Tabelle 26: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-R[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**59** - **60**)



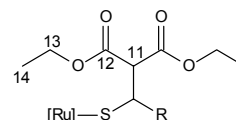
R =		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Komplex		<b>59</b> Diastereomer I	<b>59</b> Diastereomer II
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	4.06 (m)	4.06 (m) überlagerte Signale
	H11	4.27 (m)	4.27 (m) überlagerte Signale
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.57 (s)	4.62 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	SCH	41.4 (s)	41.5 (s)
	C11	60.4 (s)	61.0 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	82.9 (s)	84.8 (s)
	C12	167.2, 167.8 (s)	167.1, 168.3 (s)
<sup>31</sup> P-NMR		71.0, 88.3 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 39.8 Hz)	64.7, 84.2 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 41.6 Hz)
R =		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Komplex		<b>60</b> Diastereomer I	<b>60</b> Diastereomer II
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	3.84 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 8.2 Hz)	3.76 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.2 Hz)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.47 (s)	4.21 (s)
	H11	4.54 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 8.2 Hz)	4.20 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.2 Hz)
<sup>13</sup> C-NMR	SCH	38.0 (s)	40.2 (m)
	C11	60.4 (s)	60.5 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	83.2 (s)	83.3 (s)
	C12	166.9, 168.3 (s)	167.0, 168.1 (s)
<sup>31</sup> P-NMR		80.3, 85.7 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 27.5 Hz)	69.9, 88.4 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 38.8 Hz)

Der seitendifferenzierende Angriff des Esteranions ist ähnlich unspezifisch wie der des Acetylacetonats. Die Selektivitäten sind mit 53:47 bei Komplex **59**, 58:42 bei Komplex **60** und 61:39 bei Komplex **61** sehr gering.

Die durch Variation des Lösungsmittels und der Temperatur erreichten Veränderungen liegen innerhalb der experimentellen Schwankungsbreite und zeigen keine Tendenz zu höheren Selektivitäten.

Die in den Tabellen 26 und 27 aufgelisteten NMR-spektroskopischen Daten zeigen deutlich den Einfluss des CHIRAPHOS-Liganden. So liegen die Protonen-Resonanzen im Vergleich zu den entsprechenden dppe-Komplexen durchschnittlich um 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben. Ein weiteres Indiz für den hohen sterische Druck sind die geringeren Kopplungen zwischen dem SCH- und dem  $\alpha$ -ständigen Proton. Mit nur noch ca. 8 Hz beim Thiolat-Komplex **60** dürfte dieser deutlich aus der gestaffelten Konformation herausgedreht sein

Tabelle 27: Charakteristische NMR-Daten von  $[\text{CpRu}((S,S)\text{-CHIRAPHOS})(\text{SC}(\text{H})\text{-R}[\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2])]$  (**61**)



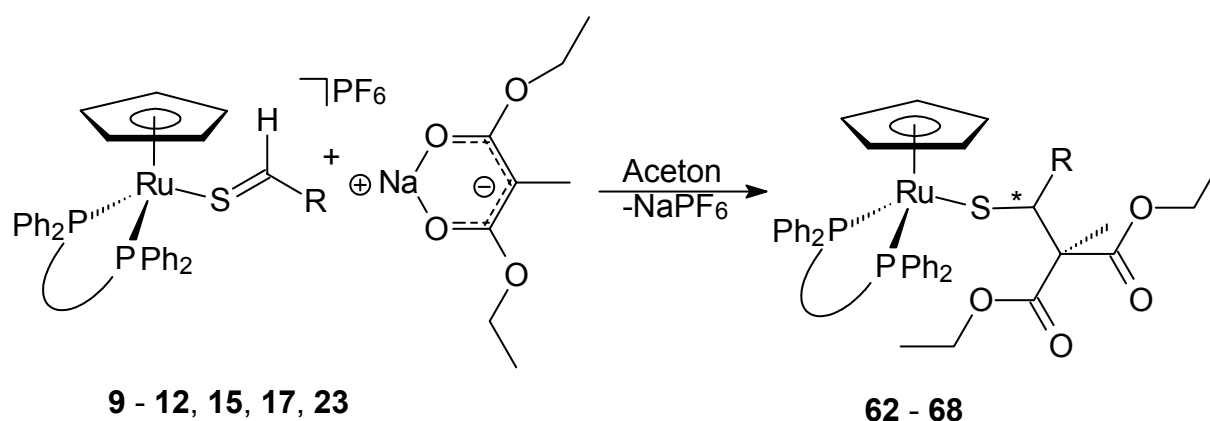
R =	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	In C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
Komplex	<b>61</b> Diastereomer I	<b>61</b> Diastereomer II	
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	4.01 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 10.6 Hz)	Keine Daten vorhanden
	H11	4.13 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 10.6 Hz)	
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.24 (s)	
<sup>13</sup> C-NMR	SCH	41.5 (s)	Keine Daten vorhanden
	C11	60.5 (s)	
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	82.8 (s)	
	C12	166.2, 166.7 (s)	
<sup>31</sup> P-NMR	69.9, 87.8 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 37.3 Hz)	80.8, 85.3 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 42.7 Hz)	

Ein zusätzlicher Einfluss auf die Signallagen durch die aromatischen und heteroaromatischen Reste an den Thiolat-Liganden kann nicht beobachtet werden.

## 4.4.8 Addition von Methylmalonsäurediethylester

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die Thioaldehyd-Komplexe **9** – **13**, **15** und **17** mit dem Natriumsalz von Methylmalonsäurediethylester nach Gleichung 49 umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man die Thiolat-Komplexe **62** – **68** als gelbe Pulver in guten Ausbeuten. Löseeigenschaften und Stabilität entsprechen den vorhergehenden Malonsäurediethylesteraddukten. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten zeigen keine Auffälligkeiten und belegen die Struktur der gebildeten Thiolat-Komplexe. Die wichtigsten Daten sind in den Tabellen 28 und 29 aufgelistet. Gestützt werden die spektroskopischen Befunde durch die in Kapitel 4.4.10 besprochene Röntgenstrukturanalyse der Verbindung [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**68**).

Gleichung 49:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Phosphan P∩P	dppe/dppm	dppe	dppe
Komplex	<b>9, 23, 62, 68</b>	<b>10, 63</b>	<b>11, 64</b>
Rest	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Phosphan P∩P	dppe	dppe	dppe
Komplex	<b>12, 65</b>	<b>15, 66</b>	<b>17, 67</b>

Zur Darstellung der diastereomeren Thiolat-Komplexe **69** -**71** werden die Thioaldehyd-Komplexe **18**, **19** und **22** mit dem Natriumsalz von Methylmalonsäurediethylester bei Raumtemperatur umgesetzt. Wie erwartet ändert sich die Farbe der Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten nach Zugabe des Nucleophils. Die Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise wie bei den bisher beschriebenen Thiolat-Komplexen. In ihrer Beschaffenheit sind die dargestellten Verbindungen mit den dppe-Komplexen ver-



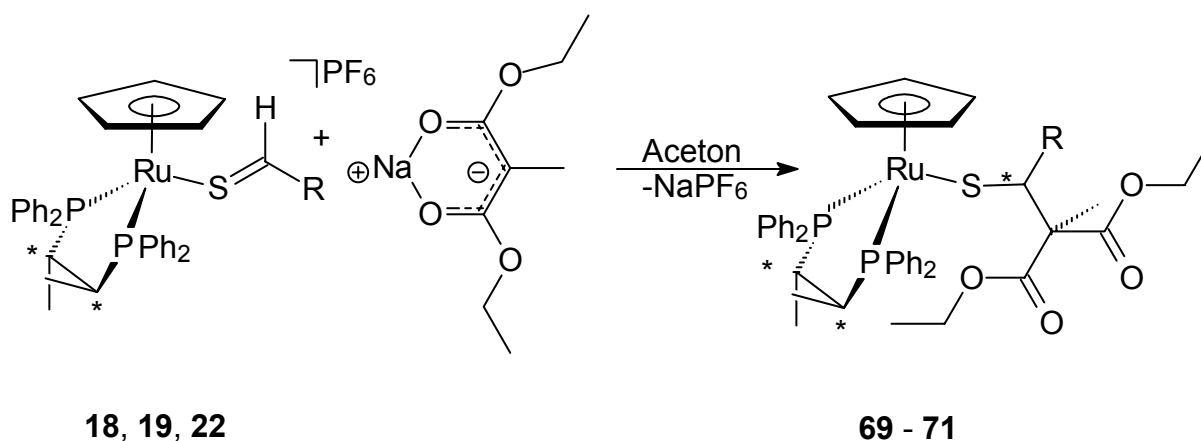
gleichbar. Eine Reaktion der Thioaldehyd-Komplexe **20** und **21** mit dem Natriumsalz von Methylmalonsäurediethylester wurde nicht beobachtet.

Tabelle 28: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppm)(SC(H)-R[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (**68**)

R =		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<b>68</b> Komplex in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		
<sup>1</sup> H-NMR	H9	1.90 (s)	<sup>13</sup> C-NMR	C9	17.9 (s)
	SCH	3.59 (s)		SCH	44.2 (m)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.90 (s)		C11	60.8 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	13.3, 14.3 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 98.0 Hz)			C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	79.7 (s)
				C12	170.6, 170.8 (s)

Die Verhältnisse der beiden Diastereomere können durch Integration der Cp-Signale bestimmt werden. Einen deutlichen seitendifferenzierenden Einfluss durch die Methylgruppe am α-Kohlenstoff, wie sie bei den Methylacetylacetonat-Addukten beobachtet wurde, kann hier nicht nachgewiesen werden. Die Selektivitäten sind mit 71:29 bei **69**, 50:50 bei **70** und 57:43 bei **71** sehr gering. Die Charakterisierung der Komplexe **69** – **71** gelingt durch NMR-spektroskopische Methoden. In Tabelle 30 finden sich die wichtigsten Signale.

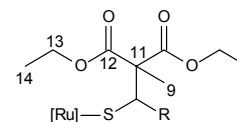
Gleichung 50:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex	<b>18, 69</b>	<b>19, 70</b>	<b>22, 71</b>

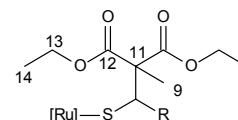
#### 4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 29: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppe)  
(SC(H)-R[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (**62** - **67**)



R =		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Komplex		<b>62</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>63</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>64</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<sup>1</sup> H-NMR	H9	2.00 (s)	1.86 (s)	1.75 (s)
	SCH	3.91 (s)	4.15 (m)	4.01 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.91 (s)	4.34 (s)	4.33 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	C9	17.5 (s)	15.8 (s)	16.4 (s)
	SCH	43.2 (m)	50.8 (m)	49.7 (s)
	C11	60.9 (s)	61.9 (s)	60.7 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.4 (s)	81.5 (s)	81.4 (s)
	C12	170.6, 171.0 (s)	170.1, 170.9 (s)	170.1, 170.8 (s)
<sup>31</sup> P-NMR		78.8, 81.0 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 24.2 Hz)	82.8, 84.0 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 22.0 Hz)	83.0, 84.1 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 22.0 Hz)
R =		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex		<b>65</b> in CDCl <sub>3</sub>	<b>66</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>67</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
<sup>1</sup> H-NMR	H9	2.39 (s)	1.98 (s)	1.87 (s)
	SCH	4.38 (s)	4.23 (s)	4.02 (m)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.95 (s)	4.49 (s)	4.39 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	C9	16.7 (s)	18.0 (s)	16.2 (s)
	SCH	43.9 (s)	46.3 (s)	48.5 (m)
	C11	60.4 (s)	60.4 (s)	60.6 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.9 (s)	81.5 (s)	81.5 (s)
	C12	170.2, 170.8 (s)	170.4, 171.1 (s)	170.1, 171.0 (s)
<sup>31</sup> P-NMR		82.7, 84.6 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 32.4 Hz)	84.0 (s)	83.1, 84.5 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 32.3 Hz)

Tabelle 30: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-R[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**69 - 71**)



R =		C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	In C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	In C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Komplex		<b>69</b> Diastereo. I	<b>69</b> Diastereo. II	<b>70</b> Diastereo. I	<b>70</b> Diastereo. II
<sup>1</sup> H-NMR	H9	2.22 (s)	2.09 (s)	2.32 (s)	2.18 (s)
	SCH	kein Signal detektierbar	kein Signal detektierbar	4.19 (s)	4.19 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.71 (s)	4.55 (s)	4.49 (s)	4.20 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	C9	17.6 (s)	17.1 (s)	16.9 (s)	15.9 (s)
	SCH	43.1 (s)	45.3 (s)	42.4 (s)	42.4 (s) überlagertes Signal
	C11	60.9 (s)	60.8 (s)	60.6 (s)	60.5 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	82.6 (s)	84.5 (s)	83.6 (s)	81.9 (s)
	C12	170.7, 171.0 (s)	167.5, 170.9 (s)	170.4, 170.8 (s)	169.8, 170.3 (s)
<sup>31</sup> P-NMR		71.8, 84.0 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 33.4 Hz)	67.5, 86.8 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 45.9 Hz)	80.3, 85.7 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 27.5 Hz)	81.0, 84.5 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 30.7 Hz)
R =		<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N		in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
Komplex		<b>71</b> Diastereomer I		<b>71</b> Diastereomer II	
<sup>1</sup> H-NMR	H9	2.14 (s)		2.33 (s)	
	SCH	4.41 (s)		4.21 (s)	
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.65 (s)		4.28 (s)	
<sup>13</sup> C-NMR	C9	15.2 (s)		15.5 (s)	
	SCH	46.1 (s)		kein Signal detektierbar	
	C11	60.7 (s)		60.6 (s)	
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	82.8 (s)		81.0 (s)	
	C12	170.0, 170.2 (s)		169.8, 170.1 (s)	
<sup>31</sup> P-NMR		71.8, 84.0 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 33.4 Hz)		67.5, 86.8 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 45.9 Hz)	

#### 4.4.9 Struktur von $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])]$ (**68**).

Durch Eindiffusion von Pentan in eine toluolische Lösung des Thiolatkomplexes **45** konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. In Abbildung 13 ist die daraus errechnete Struktur wiedergegeben. Die wichtigsten Bindungswinkel und –längen sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

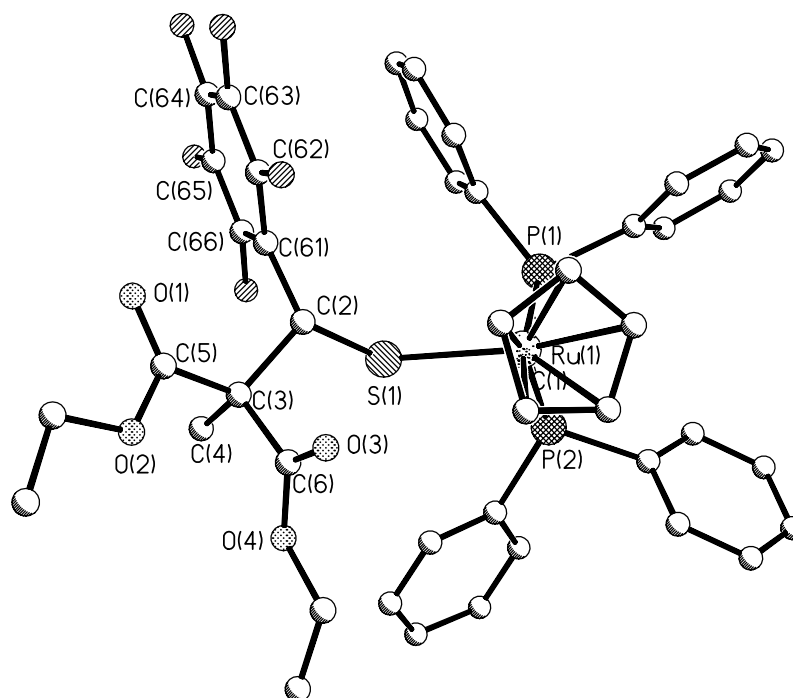


Abbildung 13: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])\text{PF}_6$  (**45**)

Tabelle 31: Wichtige Strukturdaten von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])\text{PF}_6$  (**45**)

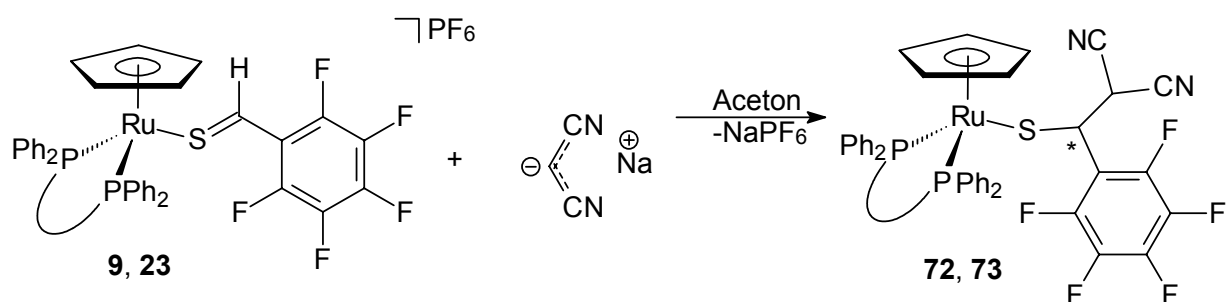
Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 228.85(7)	C2-C3 = 157.6(3)	P1-Ru-P2 = 70.76(3)	C3-C2-S1 = 109.9(15)
Ru-P2 = 230.47(7)	C3-C4 = 153.7(4)	S1-Ru-P2 = 84.59(2)	C61-C2-C3 = 115.6(19)
Ru-S1 = 244.03(8)	C3-C5 = 154.8(3)	S1-Ru-P1 = 85.17(2)	C5-C3-C6 = 105.3(2)
S1-C2 = 184.6(2)	C5-O1 = 118.5(3)	C2-S1-Ru = 114.31(8)	P1-C1-P2 = 91.96(10)
Torsionswinkel (°)			
S1-C2-C3-C5 = 179.66(17)		C61-C2-C3-C6 = -167.0(2)	

Die Struktur deckt sich überwiegend mit der anderer dppm-Thiolat-Komplexe in dieser Arbeit. Wie in Abbildung 12 zu sehen ist es dem Thiolat-Liganden, bedingt durch seine sperrigen Substituenten, nicht möglich eine Orientierung mit minimaler antibindender Wechselwirkung zum Ruthenium-Fragment einzunehmen. Der Torsionswinkel Ru-S1-C2-C61 von  $110.26^\circ$  und der auffallend lange Ru-S1-Abstand mit 244.0 pm sind ein deutlicher Beleg für die starke Abschwächung der Metall-Schwefel-Bindung.

#### 4.4.10 Addition von Malonsäuredinitril

Neben Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen eignen sich auch Cyanid-Substituenten sehr gut, benachbarte Carbanionen zu stabilisieren. Im vorliegenden Fall wird überraschenderweise das Natriumsalz des Malonsäuredinitrils nur an die Thiocarbonyl-Funktion der Komplexe **9** und **23** erfolgreich addiert. Die Reaktion mit den Komplexen **12** und **15** ist von so zahlreichen Zersetzungsprozessen begleitet, so dass die Isolierung eventuell gebildeter Additionsprodukte nicht gelingt. In Tabelle 32 und 33 sind die charakteristischen NMR-Verschiebungen der Verbindungen **72** und **73** aufgelistet. Die  $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungen von 10.8 und 11.4 Hz deuten wieder auf eine gestaffelte Konformation am Thiolat-Liganden hin. Gestützt werden die spektroskopischen Befunde durch die in Kapitel 4.4.12 besprochene Röntgenstrukturanalyse der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{H})(\text{CN})_2])]$  (**73**).

Gleichung 51:



P∩P	dppe	dppm
Komplex	<b>9, 72</b>	<b>23, 73</b>

Tabelle 32: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(H)(CN)<sub>2</sub>])] (**72**)

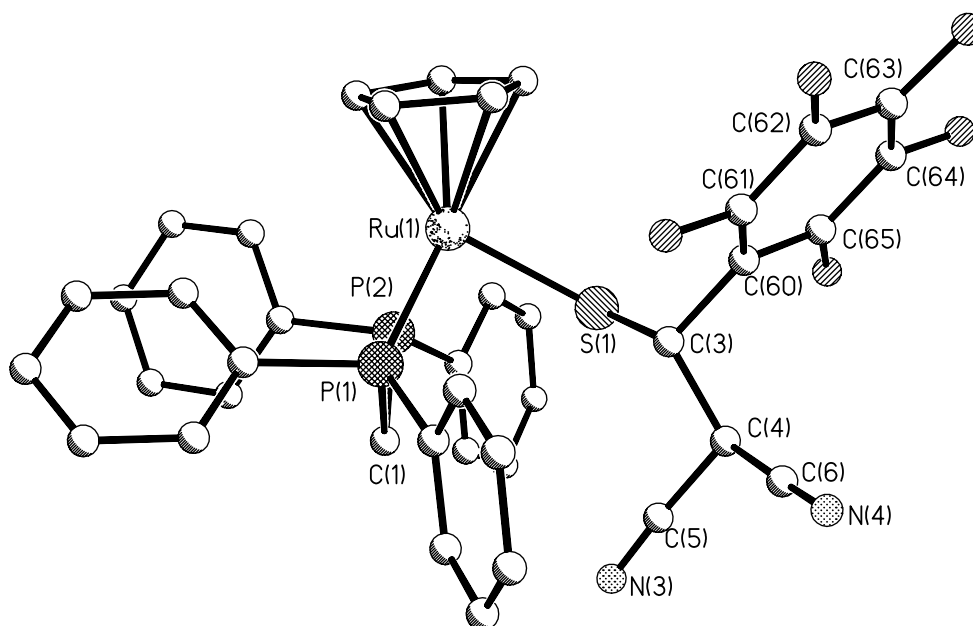
Komplex <b>72</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>					
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	3.38 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 10.8 Hz)	<sup>13</sup> C-NMR	CH(CN) <sub>2</sub>	11.6 (s)
	CH(CN) <sub>2</sub>	3.53 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 10.8 Hz)		SCH	41.5 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.44 (s)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.4 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	80.1, 81.5 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 25.9 Hz)			CN	112.0, 113.4 (s)

Tabelle 33: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(H)(CN)<sub>2</sub>])] (**73**)

Komplex <b>73</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>					
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	4.02 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.4 Hz)	<sup>13</sup> C-NMR	CH(CN) <sub>2</sub>	12.7 (s)
	CH(CN) <sub>2</sub>	4.34 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.4 Hz)		SCH	43.1 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	5.02 (s)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	80.9 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	13.5, 17.5 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 95.5 Hz)			CN	113.1, 115.4 (s)

#### 4.4.11 Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(H)(CN)<sub>2</sub>])] (**73**).

Die Struktur der Verbindung [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(H)(CN)<sub>2</sub>])] (**73**) deckt sich überwiegend mit denen der bisher vorgestellten Thiolatkomplexe. Wie aus Tabelle 34 entnommen werden kann, stimmen die Winkel und Abstände des dppm-Komplexfragments mit denen der Thiolatkomplexe **45** und **89** im Rahmen der Standardabweichung nahezu überein.

Abbildung 14: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{H})(\text{CN})_2])]$  (**73**)Tabelle 34: Wichtige Strukturdaten von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{H})(\text{CN})_2])]$  (**73**)

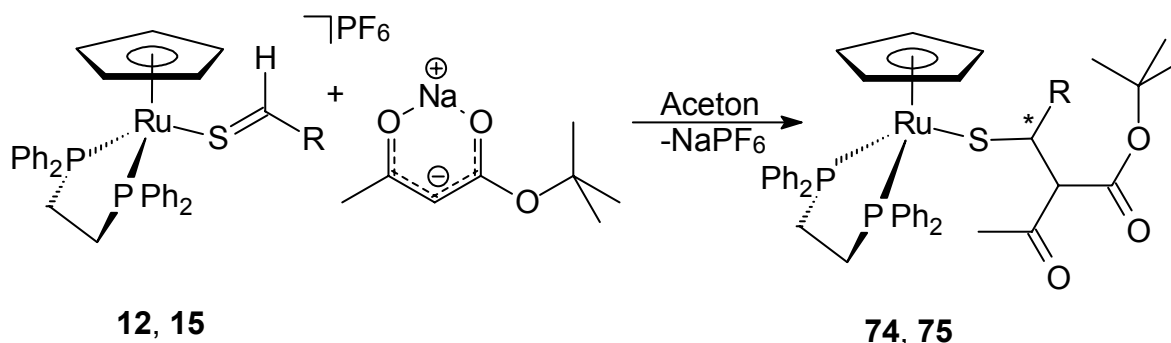
Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 226.47(10)	C3-C4 = 155.9(5)	P1-Ru-P2 = 70.30(3)	C4-C3-S1 = 108.5(2)
Ru-P2 = 227.49(10)	C4-C5 = 146.8(5)	S1-Ru-P2 = 81.67(3)	C5-C4-C3 = 112.7(3)
Ru-S1 = 238.57(9)	C3-C60 = 150.8(5)	S1-Ru-P1 = 93.89(3)	P1-C1-P2 = 90.28(17)
S1-C3 = 182.8(4)	C5-N3 = 114.0(5)	C3-S1-Ru = 109.63(12)	
Torsionswinkel (°)			
C60-C3-C4-C5 = -176.7(3)		S1-C3-C4-C5 = -174.3(3)	

Ein Vergleich der Abbildungen 13 und 14 lässt erkennen, dass sich der Pentafluorphenylrest von Verbindung **73** fast senkrecht zur Ebene des Cp-Liganden ausrichten kann. Ein weiterer Hinweis auf den geringen räumlichen Anspruch ist der mit 238.5 pm kürzeste Ru-S-Abstand aller in dieser Arbeit besprochenen Thiolat-Komplexe. Die beiden Torsionswinkel  $\text{C60-C3-C4-C5} = -176.7(3)^\circ$  und  $\text{S1-C3-C4-C5} = -174.3(3)^\circ$  bestätigen zudem die aus der großen  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen von 11.4 Hz abgeleitete gestaffelte Konformation am Thiolat-Liganden.

4.4.12 Addition von *tert*-Butylacetoacetat

Mit dem Einsatz einer unsymmetrischen 1,3-Dicarbonylverbindung ist es möglich zu prüfen, in wie weit sterische Effekte des Nucleophils Einfluss auf die Seitendifferenzierung haben. Als einfacher  $\beta$ -Ketoester findet *tert*-Butylacetoacetat, wie in nachfolgender Gleichung beschrieben, Verwendung.

Gleichung 52:

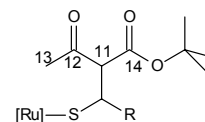


Rest	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Komplex	<b>12, 74</b>	<b>15, 75</b>

Die Umsetzung erfolgt in Aceton rasch und in guten Ausbeuten. Die erhaltenen gelben Pulver sind gut lagerfähig und zeigen das von ihnen erwartete Verhalten gegenüber Lösungsmitteln. Kritisch zu bewerten ist der gefundene Diastereomerenüberschuss von nahezu 100% für das Diastereomer I. Durch das Fehlen eines Alkylrestes am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ist eine nachträgliche Enolisierung möglich, so dass sich das thermodynamisch begünstigte Diastereomerengleichgewicht einstellen kann. Die wichtigsten NMR-spektroskopischen Ergebnisse sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Bei der Umsetzung mit den chiralen Thioaldehyd-Komplexen **18** - **22** lässt sich nur die Zersetzung der eingesetzten Verbindungen beobachten.



Tabelle 35: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppe)-(SC(H)-R[CH<sub>3</sub>C(O)CHC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])] (**74** - **75**)

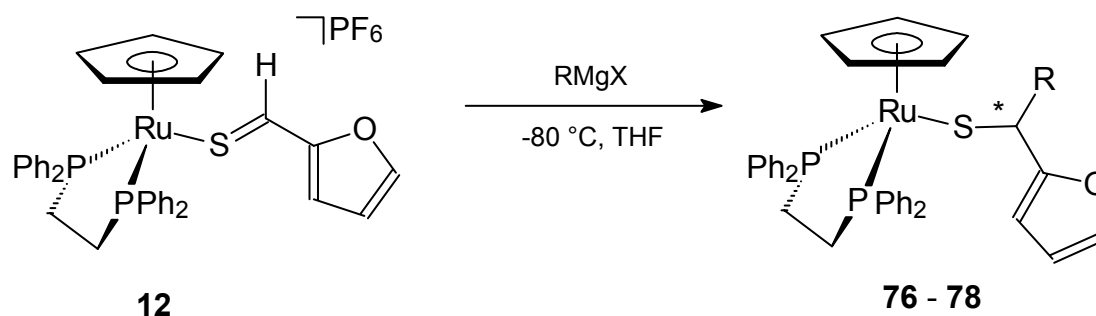


R =	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
Komplex	<b>74</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>75</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
<sup>1</sup> H-NMR	SCH	3.41 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 15.4 Hz)	3.74 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.7 Hz)
	H11	4.25 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 15.4 Hz)	4.62 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 11.7 Hz)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.59 (s)	4.39 (s)
<sup>13</sup> C-NMR	SCH	38.9 (m)	39.0 (m)
	C11	70.2 (s)	70.4 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.7 (s)	81.5 (s)
	C14	168.2 (s)	168.5 (s)
	C12	200.2 (s)	199.9 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	81.5, 83.6 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 23.4 Hz)	81.8, 84.1 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 22.9 Hz)	

#### 4.4.13 Addition von Metallorganylanen

T. Stur konnte zeigen, dass sich an die unsubstituierten Thiobenzaldehyd-Komplexe [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> und [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> verschiedene metallorganische Reagentien, wie *n*-Buthyllithium oder Vinylmagnesiumbromid addieren lassen. Aufgrund der hohen Unverträglichkeit mit funktionellen Gruppen am Benzylrest und der Tendenz zu unkontrollierbaren Redoxreaktionen blieb diesem Reaktionstyp eine breitere Anwendung verwehrt. Eigene Untersuchungen haben ergeben, dass Allyl- und Benzylgrignard-Verbindungen mit ihrer deutlich geringeren Neigung zu Elektronenübertragungsreaktionen besser an die Thiocarbonyl-Funktion addieren. Der Thioaldehyd-Komplex **12** reagiert mit Vinyl-, Allyl-, und Benzylmagnesiumbromid bei -80 °C in THF rasch zu den entsprechenden Thiolat-Komplexen **76**, **77** und **78**.

Gleichung 53:



Rest	CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Komplex	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>

Die Verbindungen fallen in guten Ausbeuten als gelbe Kristallpulver an. Sie sind unter Schutzgas und in halogenfreien Lösungsmitteln über einen längeren Zeitraum stabil. In den Tabellen 36 - 38 sind die strukturelevanten NMR-Daten der Verbindungen **76 - 78** wiedergegeben. Die olefinischen Protonen weisen Verschiebungen im typischen Bereich auf. Ihre Signale werden durch vicinale und geminale Kopplungen zu Multipletts aufgespalten. Der -I-Effekt der Phenylgruppe hat auf die chemische Verschiebung der Protonen am Benzyladdukt **78** keinen erkennbaren Einfluss. Im Vergleich zu den bislang besprochenen Thiolat-Komplexen weisen die Verbindungen **76 - 78** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die üblichen Tieffeldverschiebungen von 82 - 84 ppm auf. Von Verbindung **78** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Tabelle 36: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CHCH<sub>2</sub>])] (**76**)

Komplex <b>76</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>					
<sup>1</sup> H-NMR	CHCH <sub>2</sub>	4.57 (m; 2H)	<sup>13</sup> C-NMR	SCH	37.6 (bs)
	SCH	4.61 (m)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.4 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.68 (s)		CHCH <sub>2</sub>	109.8 (s)
	CHCH <sub>2</sub>	5.89 (m; 1H)	<sup>31</sup> P-NMR	82.5, 83.6 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 25.1 Hz)	

Tabelle 37: Charakteristische NMR-Daten von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CHCH}_2])]$  (**77**)

Komplex <b>77</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$					
$^1\text{H}$ -NMR	SCHCH <sub>2</sub>	1.75 – 2.15 (m; 2H)	$^{13}\text{C}$ -NMR	SCH	43.2 (s)
	SCH	4.51 (m)		SCHCH <sub>2</sub>	46.6 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.60 (s)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.5 (s)
	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	4.71 (m; 2H)		CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	114.2 (s)
	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	5.44 (m; 1H)	$^{31}\text{P}$ -NMR	81.8, 84.0 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 26.0$ Hz)	

Tabelle 38: Charakteristische NMR-Daten von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5])]$  (**78**)

Komplex <b>78</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$					
$^1\text{H}$ -NMR	SCHCH <sub>2</sub>	1.76 – 2.13 (m, 2H)	$^{13}\text{C}$ -NMR	SCH	44.5 (s)
	SCH	4.30 (m)		SCHCH <sub>2</sub>	48.4 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.58 (s)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.4 (s)
$^{31}\text{P}$ -NMR	82.1, 84.0 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 25.5$ Hz)				

Keine Anzeichen für eine carbophile Addition finden sich dagegen bei der Umsetzung der Komplexe **15**, **16** und **17** mit Grignardreagentien. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen belegen die Bildung einer Vielzahl nicht identifizierbarer Nebenprodukte. Signale, gefunden im Verschiebungsbereich von freien Phosphanen, deuten auf eine weitestgehende Zerstörung des ursprünglichen Komplexfragments hin.

#### 4.4.14 Struktur von $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5])]$ (**78**)

Die Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5])]$  (**78**) konnte als erstes Beispiel für eine erfolgreiche Addition von Benzylmagnesiumbromid an einen Thioaldehyd-Komplex kristallisiert werden. Der Phenylring am Benzylsubstituenten weist durch eine Drehung der C8-C80-Achse um ca.  $60^\circ$  eine Fehlordnung auf. Eine dieser Phenylring-Versionen ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Weitere Anomalien werden nicht beobachtet. Die Abstände und Winkel des Komplex-Fragments stimmen sehr gut mit denen bislang vorgestellter Thiolat-Komplexe überein, dabei nimmt der Thiolat-Ligand die bevorzugte Orientierung mit minimaler antibindender Wechselwirkung

zwischen den Elektronenpaaren des Schwefels und dem HOMO des  $[\text{CpRu}(\text{dppe})]^+$ -Fragments ein. Der Torsionswinkel  $\text{Ru-S1-C3-C8}$  von  $-157.3^\circ$  zeigt deutlich, dass der Thiolat-Ligand sich nicht in der Mittellage befindet, sondern sich fast parallel zur Phenylgruppe am P1-Atom orientiert. Daraus resultiert auch unmittelbar eine Verlängerung der Ru-S-Bindungslänge. Sie liegt mit 242.0 pm im Bereich typischer Thiolat-Komplexe.

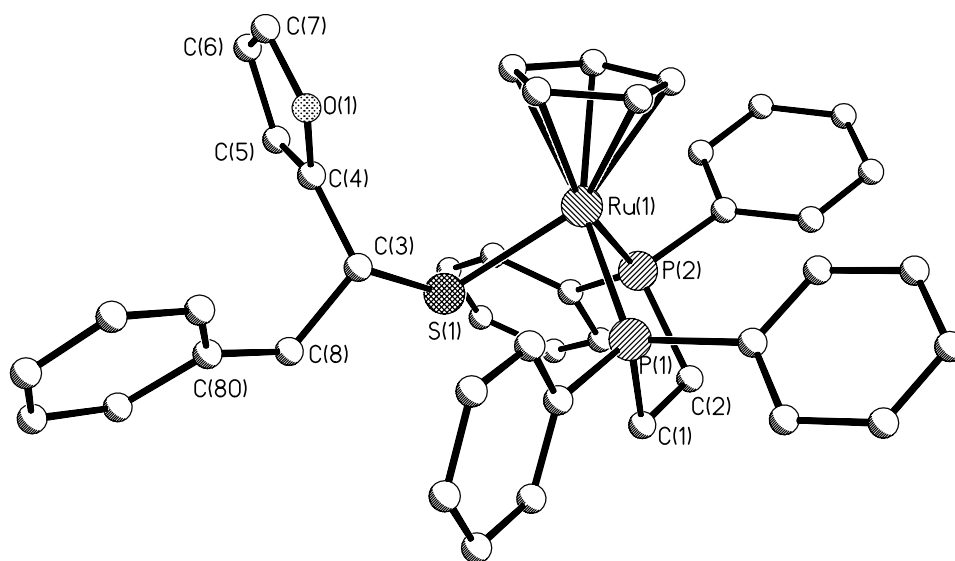


Abbildung 15: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5])]$  (**78**)

Tabelle 39: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5])]$  (**78**)

Abstände (pm)		Winkel ( $^\circ$ )	
Ru-P1 = 225.82(4)	C4-C5 = 134.4(3)	P1-Ru-P2 = 83.63(16)	C8-C3-S1 = 106.21(12)
Ru-P2 = 227.16(4)	C3-C8 = 154.1(3)	S1-Ru-P2 = 89.59 (17)	C4-C3-S1 = 111.06(13)
Ru-S1 = 242.00(5)	C3-C4 = 150.3(3)	S1-Ru-P1 = 81.82 (16)	
S1- C3 = 184.3(18)	C4-O1 = 137.7(2)	C3-S1-Ru = 108.13(6)	
Torsionswinkel ( $^\circ$ )			
C80-C8-C3-S1 = 174.72(16)		C80-C8-C3-C4 = -62.9(2)	

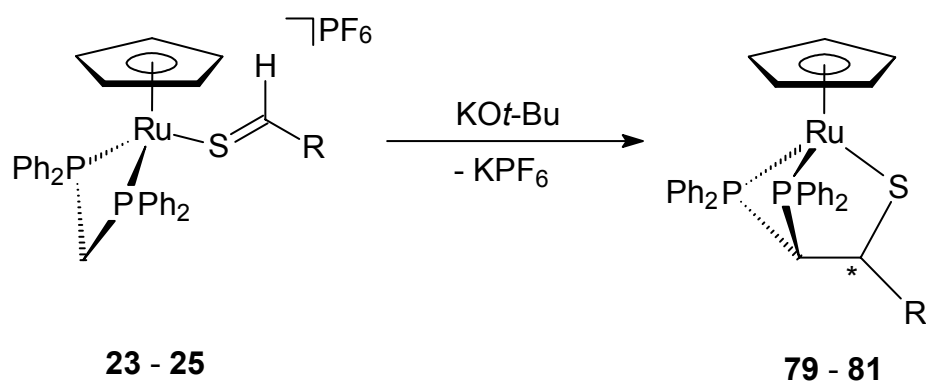
#### 4.4.15 Intramolekulare Addition

Eine mögliche Erklärung für die bei der Umsetzung mit sehr basischen Nucleophilen auftretenden Probleme liefert die Arbeit von M. Bruce.<sup>[88]</sup> Der Versuch an den Vinyliden-Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{C}=\text{CMePh})]^+$  Alkoholate oder Methyllithium zu addieren führte zu einem überraschenden Ergebnis. Anstelle der Addition an den Vinyliden-Liganden wurde das Chelatphosphan vom Nucleophil deprotoniert. Dieses griff nun selbst intramolekular die elektrophile Position am Vinyliden-Liganden unter Ringchluss an.

Es liegt nahe diesen Reaktionsverlauf auch auf Thioaldehyd-Komplexe mit Chelatphosphanen zu übertragen. Um die Anzahl möglicher Produkte auf ein Minimum zu reduzieren wurde die Testreaktion auf die dpmp-Thioaldehyd-Komplexe **23** – **26** eingeschränkt. Zur Erzeugung eines Methanid-Komplexes eignen sich fast alle gängigen Basen.<sup>[89]</sup> Um eine carbophile Addition auszuschließen wurden sterisch anspruchsvolle Verbindungen wie Natrium-bis(trimethylsilyl)amid oder Kalium-*tert*-butanolat verwendet (siehe auch Kapitel 4.4.18).

Die Zugabe der Base erfolgt stöchiometrisch zu einer Lösung der Thioaldehyd-Komplexe in THF. Nach ca. 15 min. zeigt ein Farbwechsel von rot nach gelb das Ende der Reaktion an. Nach Aufarbeitung können die Verbindungen **79**, **80** und **81** als beigefarbene Pulver in guten Ausbeuten isoliert werden.

Gleichung 54:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>
Komplex	<b>23, 79</b>	<b>24, 80</b>	<b>25, 81</b>

Im Gegensatz dazu können nach der Umsetzung des Anthracenyl-Thioaldehyd-Komplexes  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_{14}\text{H}_9)]\text{PF}_6$  (**26**) nur Zersetzungsprodukte isoliert

werden. Durch den sehr großen Anthracen-Rest ist ein intramolekularer Ringschluss nicht mehr möglich.

Durch COSY-Experimente können die einzelnen Protonen-Resonanzen exakt zugeordnet werden. Das PCHP-Proton in Verbindung **79** spaltet bei 3.93 ppm zu einem breiten Triplett durch Kopplung mit den Phosphorkernen auf, während das SCH-Proton einen starken Tieffeldshift auf 5.97 ppm erfährt. Die Signale der Komplexe **80** und **81** können analog zugeordnet werden. Aufgrund der zusätzlich erzeugten Ringspannung werden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale auffallend stark nach tiefem Feld verschoben. Weitere NMR-spektroskopische Daten sind in Tabelle 40 wiedergegeben. Die während der Synthese erhaltenen Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet und belegen die durch NMR-Spektroskopie getroffenen Strukturaussagen.

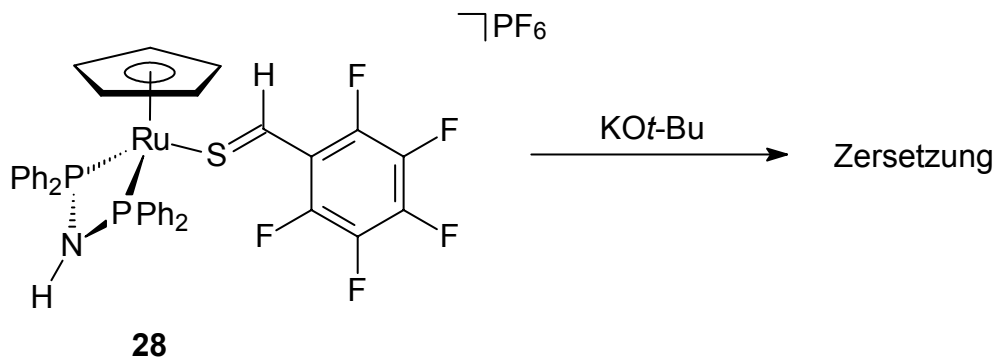
Tabelle 40: Charakteristische NMR-Daten von  $[\text{CpRu}(\text{P}[\text{C}(\text{H})\text{P}](\text{SC})[\text{H})\text{-R}]$  (**79** - **81**)

R =		$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NCH}_3$
Komplex		<b>79</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$	<b>80</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$	<b>81</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$
$^1\text{H}$ - NMR	PCHP	3.93 (bt)	3.99 (m)	4.42 (m)
	$\text{C}_5\text{H}_5$	4.88 (s)	4.99 (s)	5.08 (s)
	SCH	5.97 (m)	5.20 (m)	6.15 (m)
$^{13}\text{C}$ - NMR	SCH	33.2 (s)	33.2 (s)	31.4 (s)
	PCP	71.4 (t, $^1J(\text{P},\text{C}) = 25.1$ Hz)	68.0 (t, $^1J(\text{P},\text{C}) = 25.7$ Hz)	68.0 (t, $^1J(\text{P},\text{C}) = 25.7$ Hz)
	$\text{C}_5\text{H}_5$	76.9 (s)	76.6 (s)	76.7 (s)
$^{31}\text{P}$ -NMR		38.1, 38.7 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 79.8$ Hz)	36.1, 36.9 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 75.0$ Hz)	36.1, 37.0 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 75.0$ Hz)

Formal stellen damit die Komplexe **79** – **81** die ersten Beispiele für chirale P,P,S-Scorpionate dar. Wie alle Verbindungen mit tripodalen Liganden besitzen auch die Komplexe **79** – **81** sehr interessante Eigenschaften. Bemerkenswert ist ihre extrem hohe chemische und thermische Stabilität. Sie können im Gegensatz zu allen bislang vorgestellten Thiolat-Komplexen durch Säulenchromatographie gereinigt werden. Zudem ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff im gelösten wie im festen Zustand sehr gering.

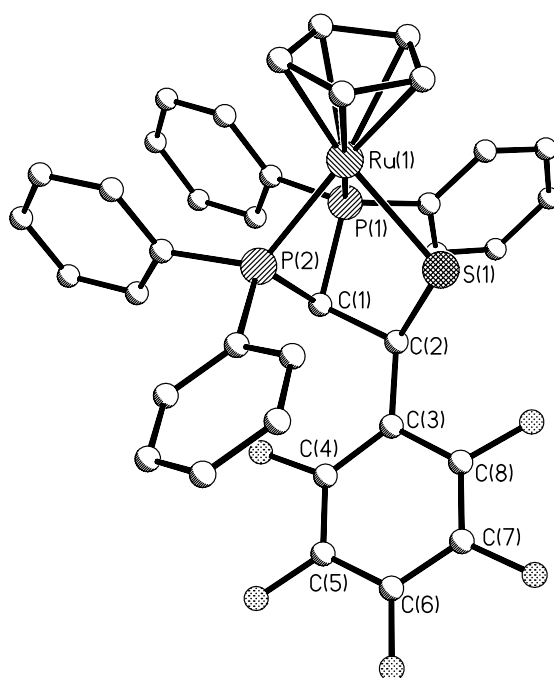
Beim Versuch durch Deprotonierung der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppa})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$  (**28**) einen Stickstoff-verbrückten Metalla-Bicyclus darzustellen, wurde nur die Zersetzung der Ausgangsverbindung beobachtet.

Gleichung 55:



#### 4.4.16 Struktur von $[\text{CpRu}(\text{P}[\text{CHP}](\text{SC})(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**79**)

Der Thiolat-Komplex **79** entsteht, wie in Kapitel 4.4.16 beschrieben, durch intramolekularen Angriff des Methanid-Liganden an das Kohlenstoffatom der C=S-Funktion. Der gebildete bicyclische P,P,S-Ligand besetzt damit drei Koordinationsstellen und komplettiert so zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Liganden die gestört oktaedrische Koordinationsgeometrie am Ruthenium. Die Ruthenium-Kohlenstoffbindungen zeigen keine Auffälligkeiten und liegen alle im Bereich zwischen 220.2 pm und 223.9 pm. Die beiden Ru-P-Bindungen mit 227.2 pm sind im Rahmen der Standardabweichung identisch mit den Bindungslängen einfacher dppm-Thiolat-Komplexe (vergleiche Komplexe **45** und **89**). Auch der P1-Ru-P2-Winkel mit  $70.39^\circ$  und die relativ kurze Ru-S1-Bindung mit 239.3 pm sind ein weiterer Beleg dafür, dass trotz seiner ungewöhnlichen Geometrie der tripodale P,P,S-Ligand keinen extremen Spannung unterworfen ist. So lässt sich auch die experimentell gefundene chemische Stabilität aus dieser Struktur ableiten.

Abbildung 16: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{P}[\text{CHP}](\text{SC})(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5)]$  (**79**)Tabelle 41: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{P}[\text{CHP}](\text{SC})(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5)]$  (**79**)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 227.33(10)	C2-C1 = 153.7(4)	P1-Ru-P2 = 70.39(3)	C3-C2-S1 = 111.4(2)
Ru-P2 = 227.21(9)	C2-C3 = 151.8(5)	S1-Ru-P2 = 80.41(3)	C1-C2-C3 = 116.9(3)
Ru-S1 = 239.30(10)	P1-C1 = 187.7(3)	S1-Ru-P1 = 77.72(3)	P1-C1-P2 = 88.17(14)
S1-C2 = 187.0(3)	P2-C1 = 188.8(3)	C2-S1-Ru = 104.6(10)	C2-C1-P2 = 109.4(2)

#### 4.4.17 Addition von Methanolat

Der Thioaldehyd-Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$  (**9**) addiert das Sauerstoff-Nucleophil Natriummethanolat problemlos am Thiocarbonyl-Kohlenstoff. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur rasch und ist von einem Farbwechsel von rot nach gelb begleitet. An dieser Reaktion wurde geprüft, ob auch sehr harte O-Nucleophile wie das Methanolat an der Thiocarbonylfunktion ausschließlich carbophil reagieren



(vgl. Gleichung 56). Die Verbindung **82** fällt als stabiles gelbes Kristallpulver an und kann unzersetzt über einen längeren Zeitraum unter Inertgas gelagert werden. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen und sind in Tabelle 42 wiedergegeben. Beide Phosphoratome spalten aufgrund ihrer Diastereotopie zu einem AB-System auf. Die Signallagen liegen mit 81.5 ppm und 83.5 ppm in dem für dppe-Chelatkomplexe typischen Bereich. Hervorzuheben ist die mit 52.6 Hz relativ große Kopplung zwischen den beiden Kernen.

Gleichung 56:

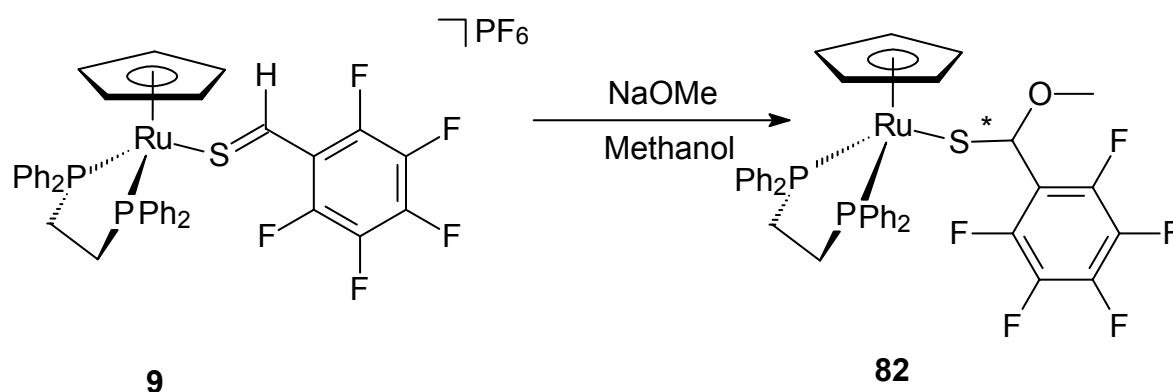


Tabelle 42: Charakteristische NMR-Daten von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[OCH<sub>3</sub>])] (**82**)

Komplex <b>82</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>					
<sup>1</sup> H-NMR	OCH <sub>3</sub>	2.80 (s)	<sup>13</sup> C-NMR	SCH	39.1 (s)
	SCH	4.54 (s)		OCH <sub>3</sub>	54.7 (s)
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.92 (s)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	81.9 (s)
<sup>31</sup> P-NMR	81.5, 83.5 (d, <sup>2</sup> J(P,P) = 52.6 Hz)				

#### 4.4.18 Addition von Lithiumorganyle

Eine Besonderheit aller terminaler Alkine ist ihre CH-Acidität. Zusammen mit Metallen der ersten Hauptgruppe bilden sie ausgezeichnete Nucleophile mit einem breiten Anwendungsspektrum in der organischen Synthese.<sup>[90,91]</sup> Dennoch treten bei der Verwendung dieser ausgesprochen basischen Verbindungen Probleme während der Reaktion mit Thioaldehyd-Komplexen auf. Bei der Umsetzung der Komplexe **10**, **12**, **15** und **17** mit einer stöchiometrischen Menge Lithium-3,3-dimethyl-1-butin oder Lithiumethinylbenzol bei -80 °C in THF erbringt die NMR-spektroskopische Untersu-

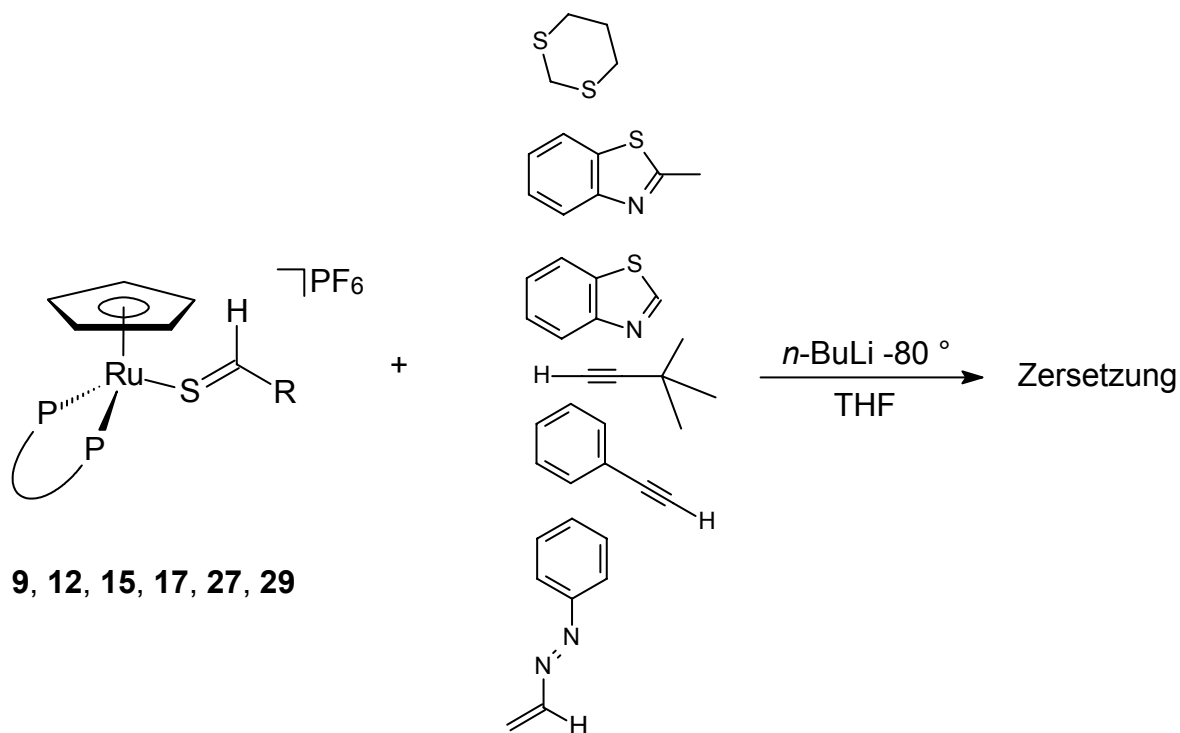
chung der Reaktionslösung keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Addition der eingesetzten Acetylenderivate.

Um eine Zerstörung der Ausgangs-Komplexe durch Deprotonierung des Chelatphosphans zu vermeiden finden die Komplexe  $[\text{CpRu}(\text{dppf})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$  (**27**) und  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]\text{PF}_6$  (**29**) Verwendung. Da weder das dppf noch Triphenylphosphan ausreichend acide Protonen besitzen, kann bei dieser Syntheseführung eine intramolekulare Cyclisierung zumindest ausgeschlossen werden.

Die Umsetzung wird wie oben beschrieben durchgeführt. Die NMR-spektroskopische Auswertung der Versuche bringt aber keine Hinweise auf eine carbophile Addition. Versuche, die Komplexe **9**, **12**, **15**, **17**, **27** und **29** mit den schwach stabilisierten Carbanionen von 2-Benzothiazollithium, Benzothiazolmethyllithium und 1-Phenyl-1,2-diazaallyllithium zur Reaktion zu bringen, blieben ebenfalls ohne positives Ergebnis (vgl. Gleichung 57).<sup>[92]</sup>

Die konjugierte Base von 1,3-Dithian hat sich in zahlreichen Anwendungen als nützliches Nucleophil erwiesen. Das Anion wird durch Deprotonierung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  mit Butyllithium erzeugt. Ziel war es, nach erfolgreicher Addition das Thioacetal im sauren Medium in Anwesenheit von Hg(II)-Salzen zur entsprechenden Carbonylverbindung zu hydrolisieren. Bei der Umsetzung mit den Thioaldehyd-Komplexen zeigt sich jedoch nach Zugabe einer stöchiometrischen Menge Lithiodithian bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in THF eine rasche Braunfärbung der anfänglich roten Eduktlösungen. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen konnten nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Aufgrund des hohen pK-Wertes von 31 für das Dithian ist auch hier ein unkontrollierter Reaktionsablauf, beginnend mit einer Deprotonierung des Chelat-Liganden der Ausgangsverbindung, als wahrscheinliche Ursache anzunehmen.

Gleichung 57:

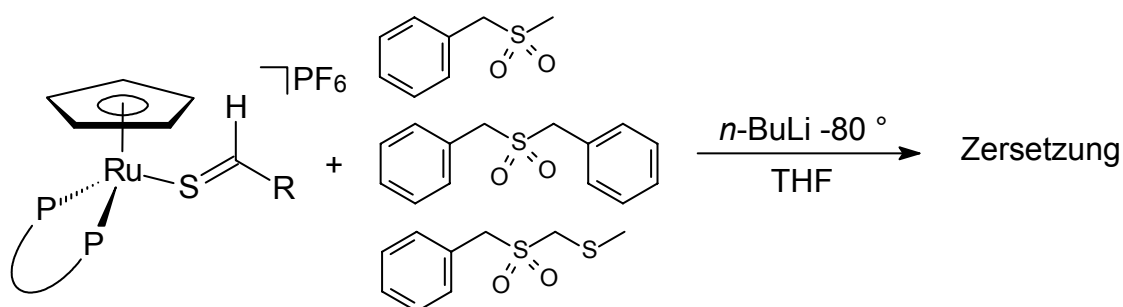


Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Phosphan P∩P	dppe/dppf/2PPh <sub>3</sub>	dppe	dppe	dppe
Komplex	<b>9, 27, 29</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>17</b>

#### 4.4.19 Addition von Sulfonderivaten

Elemente der 3. Periode, besonders Phosphor und Schwefel, stabilisieren ebenfalls sehr gut benachbarte carbanionische Zentren.<sup>[93]</sup> Die pK<sub>A</sub>-Werte der verwendeten Verbindungen Benzylmethylsulfon, Dibenzylsulfon sowie Methylthiomethyl-p-tolylsulfon liegen im Bereich von 21 – 24 (in DMSO) und damit zu nahe an dem von Aceton mit 26.5. Auf die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel muss daher verzichtet werden. Die verwendeten Nucleophile werden durch Deprotonierung mit Butyllithium in THF bei - 80 °C aus den jeweiligen Sulfonen dargestellt. Beim Zutropfen einer stöchiometrischen Menge der zu untersuchenden Nucleophile wird jedoch die Zersetzung der verwendeten Ausgangsverbindungen beobachtet (vgl. Gleichung 58). Die Aufarbeitung der nach kurzer Zeit braun-schwarzen Reaktionslösung lieferte keine Anhaltspunkte für eine erfolgreiche Addition. Ähnlich verläuft die Umsetzung mit Natriumdimethyl. Auch hier kann NMR-spektroskopisch nur die Zersetzung der Ausgangsverbindungen beobachtet werden.

Gleichung 58:

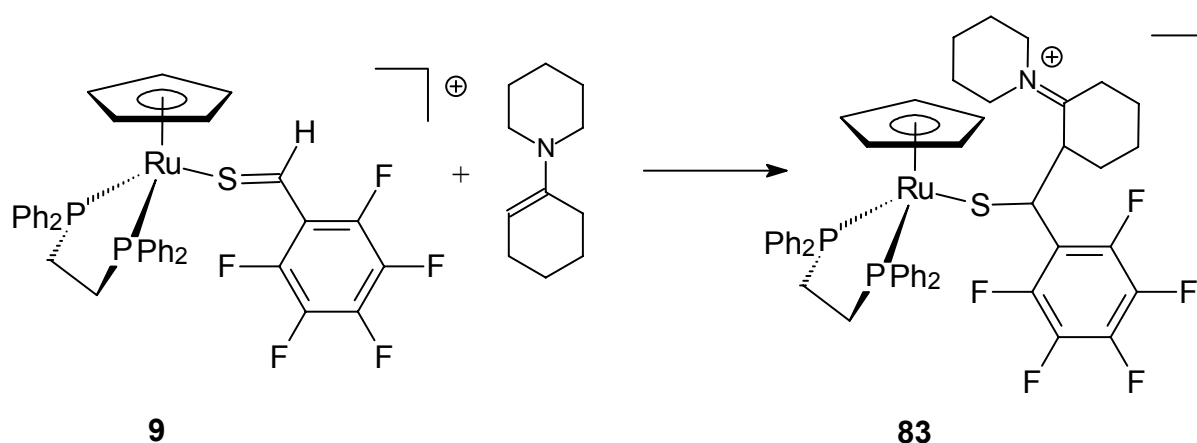
**9, 12, 15, 17, 27, 29**

Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Phosphan P∩P	dppe/dppf/2PPh <sub>3</sub>	dppe	dppe	dppe
Komplex	<b>9, 27, 29</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>17</b>

#### 4.4.20 Addition von Enaminen

Besonderes Interesse genießen die leicht alkylierbaren Enamine, die sich von Cyclohexanon ableiten. Die präparative Bedeutung der Enamine in Alkylierungsreaktionen beruht auf der Nucleophilie des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms. Sie sind deutlich reaktiver als Enole und lassen sich in guten Ausbeuten mit Elektrophilen umsetzen. Ein weiterer Vorteil ist ihre deutlich geringere Basizität, verglichen mit den oben verwendeten Lithiumorganylen. Für die Reaktion mit den Thioaldehyd-Komplexen **9**, **12**, **15** und **17** wird von 1-Cyclohexenyl-1-piperidin eine 10%-ige Lösung in THF verwendet. Von den in Gleichung 59 gezeigten Umsetzungen verläuft jedoch nur die Addition an Komplex **9** zufriedenstellend.

Gleichung 59:



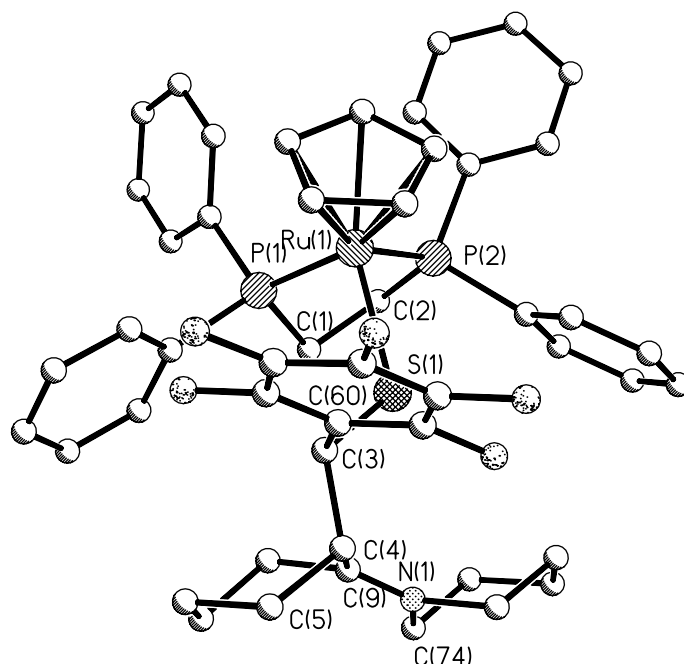


Erwartungsgemäß sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR- Spektrum die beiden Phosphorkerne aufgrund der Stereozentren am früheren Thiocarbonyl-Kohlenstoff und dem benachbarten Immonium-Kohlenstoff nicht äquivalent. Da die C-C-Verknüpfung offenbar mit hoher Diastereoselektivität verläuft, findet sich aber nur ein diastereomeres Enantiomerenpaar.

Die Protonenresonanzen der einzelnen Methyleinheiten konnten zwar gefunden werden, eine genaue Zuordnung der jeweiligen Signalsätze war jedoch nicht möglich. Grund für das äußerst komplexe Gesamtspektrum ist die Überlagerung der vinalen und geminalen Kopplungen im Bereich der Methylenprotonen am Cyclohexanring und am Piperidinrest. Für das SCH- und das  $\alpha$ -ständige H11-Proton konnten die  $^3J(\text{H,H})$  Kopplungen 11.2 Hz zugeordnet werden. Weitere NMR-spektroskopische Daten können der Tabelle 43 entnommen werden.

### 4.4.21 Struktur von $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}])]\text{PF}_6$ (**83**)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}])]\text{PF}_6$  (**83**) konnten aus THF/Diethylether durch Eindiffusion erhalten werden. In der Tabelle 44 sind die wichtigsten Bindungswinkel- und -längen aufgelistet.

Abbildung 17: Struktur des Kations von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}])]\text{PF}_6$  (**83**)Tabelle 44: Wichtige Strukturdaten der Verbindung  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}])]\text{PF}_6$  (**83**)

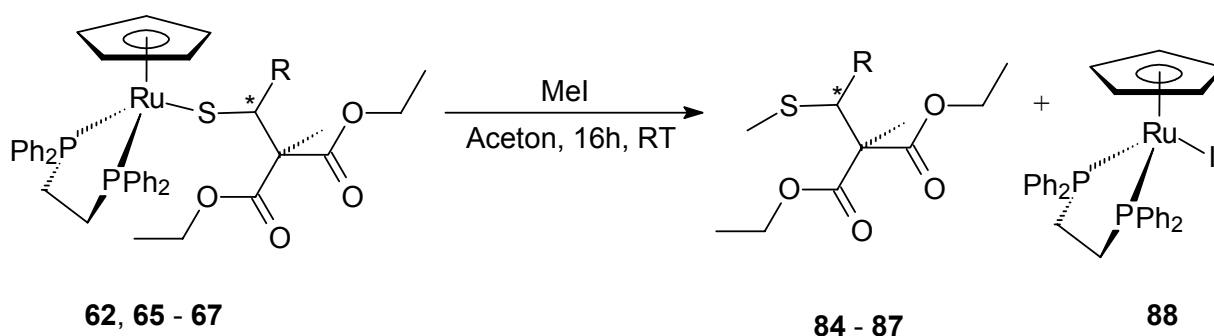
Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ru-P1 = 227.31(9)	C3-C4 = 155.1(5)	P1-Ru-P2 = 82.54(3)	C4-C3-S1 = 109.1(2)
Ru-P2 = 227.10(9)	C4-C9 = 150.9(5)	S1-Ru-P2 = 88.89(3)	C3-C4-C5 = 112.1(3)
Ru-S1 = 241.26(9)	C9-N1 = 155.0(4)	S1-Ru-P1 = 84.92 (3)	N1-C9-C4 = 123.3(3)
S1-C3 = 183.5(3)	C74-N1 = 148.8(5)	C2-S1-Ru = 112.94(11)	
Torsionswinkel (°)			
C5-C4-C3-S1 = -165.3(2)		C60-C3-C4-C9 = -168.2(3)	

Trotz des sehr großen kationischen Immonium-Restes zeigt der Thiolat-Komplex die für Ruthenium-Halbsandwich-Komplexe typische verzerrt oktaedrische Geometrie. Die Ruthenium-Phosphor-Abstände von 227.1 pm und 227.3 pm liegen im normalen Bereich. Auch der P1-Ru-P2-Winkel zeigt mit  $82.54^\circ$  keine Auffälligkeiten. Beide Sechsringe des Enamins liegen in nahezu idealer Sesselkonformation vor, wobei das Ruthenium-Komplexfragment gebunden über das C3-Kohlenstoffatom eine axiale

Position einnimmt. Die Bindungslängen des Immonium-Restes weisen innerhalb der Standardabweichung keine nennenswerten Abweichungen von der Norm auf. Eine Minimierung der sterischen Wechselwirkung am Thiolat-Liganden wird durch die gestaffelte Konformation der Substituenten erreicht. So betragen die Diederwinkel C5-C4-C3-S1 =  $-165.3^\circ$  und C60-C3-C4-C9 =  $-168.2^\circ$  und bestätigen damit die im Protonen-Resonanz-Spektrum gefundenen  $^3J(\text{H,H}) = 11.2 \text{ Hz}$  Kopplung zwischen dem SCH und dem  $\alpha$ -ständigen Proton. Die Strukturbestimmung zeigt außerdem, dass mit hoher Selektivität das (*R,R/S,S*)-Diastereomer gebildet wurde.

#### 4.4.22 Demetallierungsreaktionen

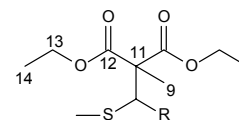
Nach dem erreichten Ziel, hochfunktionalisierte Thiolat-Komplexe zu synthetisieren, sollte geprüft werden, ob sich die erhaltenen sekundären Thiolat-Liganden unzersetzt vom Metallfragment abspalten lassen. Die Abtrennung gelingt nach der im eigenen Arbeitskreis entwickelten Methode.<sup>[94]</sup> Durch Umsetzen mit Methyljodid werden die Thiolatkomplexe **62**, **65** – **67** quantitativ in die entsprechenden Thioether **84** – **87** und den Iodo-Komplex [CpRu(dppe)I] (**88**) überführt. Die Methylierung erfolgt bereits bei Raumtemperatur, wobei die intermediär gebildeten kationischen Thioether-Komplexe nicht isoliert werden können (vgl. Gleichung 61). Ursache dafür dürfte ein schneller Thioether/Iodid-Austausch durch das gut koordinierende und nucleophile Gegenion sein. Versuche, durch die Verwendung von Dimethylsulfat oder Trimethyloxoniumtetrafluoroborat die gewünschten Thioether-Komplexe zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Gleichung 61:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Komplex	<b>62</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>
Thioether	<b>84</b>	<b>85</b>	<b>86</b>	<b>87</b>



Tabelle 45: Charakteristische NMR-Daten von  $\text{CH}_3\text{SC}(\text{H})\text{-R}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$  (**84** - **87**)



R =		$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<i>m</i> - $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
Verbindung		<b>84</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$	<b>85</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$	<b>86</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$	<b>87</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$
$^1\text{H}$ - NMR	$\text{CH}_3\text{S}$	1.76 (s)	1.93 (s)	1.77 (s)	1.93 (s)
	H9	1.89 (s)	2.10 (s)	1.93 (s)	2.14 (s)
	SCH	kein Signal	4.59 (m)	4.06 (s)	4.06 (s)
$^{13}\text{C}$ - NMR	$\text{CH}_3\text{S}$	16.1 (s)	16.2 (s)	16.2 (s)	16.1 (s)
	C9	18.6 (s)	17.7 (m)	18.7 (s)	17.1 (s)
	SCH	48.2 (s)	50.3 (s)	48.3 (s)	46.1 (s)
	C11	60.3 (s)	61.0 (s)	60.3 (s)	59.2 (s)
	C12	169.8, 170.0 (s)	169.6, 169.9 (s)	167.5, 170.0 (s)	169.6, 170.1 (s)

Methylierung und Abspaltung laufen als Eintopf-Reaktion ab. Nach 16h rühren in Aceton erhält man vollständigen Umsatz. Die anfänglich gelbe Lösung verfärbt sich im Laufe der Reaktion braun, was auf die Bildung des Iodo-Komplexes  $[\text{CpRu}(\text{dppe})\text{I}]$  (**88**) zurückgeführt werden kann. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum wird daher nur noch ein Singulett bei 79.4 ppm detektiert, die weiteren spektroskopischen Daten entsprechen ebenfalls den bereits publizierten Daten für den Iodo-Komplex **88**.<sup>[95]</sup>

Es ist allerdings bisher nicht gelungen, die freien Thioether vom Iodo-Komplex abzutrennen. Weder die Methode der Säulenchromatographie noch Fällungsreaktionen bewirkten eine vollständige Trennung der Komponenten. Im Vergleich zu den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten der eingesetzten Thiolat-Komplexe sind die Signale der freien Thioether **84** – **87** leicht verschoben. Die einzelnen spektroskopischen Daten sind in Tabelle 45 angegeben.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitsmethoden

#### 5.1.1 Generelle Versuchsdurchführung

Alle Arbeitsvorgänge wurden unter einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem (mit Silicagel und Phosphorpentoxid) Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Reinigung einiger Verbindungen wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 0.063 - 0.200 mm) erzielt. Säulenlänge und das als Laufmittel verwendete Lösungsmittelgemisch sind der jeweiligen Versuchsdurchführung zu entnehmen.

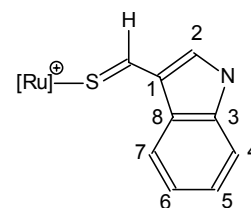
#### 5.1.2 Analytische Methoden

Die C-, H-, N-, und S-Analysen wurden in den Laboratorien des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg nach dem mikrochemischen Verfahren durchgeführt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mittels Differentialthermoanalyse im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg mit einem Gerät der Firma Du Pont Thermal Analysis System und einer DSC-Zelle.

#### 5.1.3 Spektroskopische Methoden

Die NMR-Spektren wurden an den Spektrometern Jeol JNM-LA 300 ( $^1\text{H}$ : 300.40 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.45 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 121.50 MHz) und Bruker AMX 400 ( $^1\text{H}$ : 400.0 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 121.5 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 376.5 MHz) gemessen. Die chemische Verschiebung ist als  $\delta$ -Wert in ppm bezogen auf den jeweiligen Standard angegeben. Bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde das jeweilige Lösungsmittel als interner Standard verwendet, bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und bei  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren  $\text{CFCl}_3$  als externer Standard. Für die Zuordnung der Kohlenstoffatome und der an sie



gebundenen Protonen sind die Atome der Thioformyl-Substituenten durchnummeriert. Die Nummerierung für die durch nucleophile Addition erhaltenen Thiolat-Komplexe findet sich am Beginn des jeweiligen Abschnitts.

Die Daten der Röntgendiffraktometermessungen wurden an einem BRUKER SMART-APEX CCD Diffraktometer (Mo-K $\alpha$  Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm) bei einer Temperatur von 193(2) K gemessen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS-97) gelöst und durch Full-matrix least-squares Methoden gegen  $F^2$  (SHELXL-97) verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS 2 durchgeführt.

#### 5.1.4 Ausgangsverbindungen

[CpRu(dppe)SH] <sup>[67]</sup>

[CpRu(dppf)SH] <sup>[68]</sup>

[CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH] <sup>[87]</sup>

[CpRu(dppa)SH] <sup>[73]</sup>

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)SH] <sup>[64]</sup>

Pyridin-2-thiol <sup>[96]</sup>

Alle weiteren Reagenzien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

## 5.2 Beschreibung der Versuche

### 5.2.1 Darstellung eines Hydrogensulfid-Komplexes

#### Versuch 1:

[CpRu(dmpe)SH] (**6**): 200 mg (0.281 mmol) [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH] und 93  $\mu$ l (84 mg, 0.566 mmol) dmpe wurden in 20 ml Toluol gelöst und 5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 3 ml Petrolether gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 15 cm, Laufmittel: THF/Petrolether 10:1) und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 137 mg (0.224 mmol, 82%), gelbes Pulver, Schmp. 71 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta = -4.5$  (t, <sup>4</sup>J(P,H) = 7.3 Hz, 1H; SCH), 1.43 – 1.50 (m, 12 H; PCH<sub>3</sub>), 1.61 – 1.71 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.52 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $\delta$  = 16.1 (m;  $\text{PCH}_3$ ), 22.2 (m;  $\text{PCH}_3$ ), 30.1 (m;  $\text{PCH}_2$ ), 79.7 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $\delta$  = 54.3 (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{RuS}$  (597.7)

Ber. C 37.82, H 6.35, S 9.18;

Gef. C 37.43, H 6.39, S 8.90.

### 5.2.2 Darstellung der Thioaldehyd-Komplexe

#### Versuch 2:

$[\text{CpRu}(\text{diphos})(\text{SC}(\text{H})\text{-R})]\text{PF}_6$  (**10 – 31**), Allgemeine Versuchsvorschrift:

$[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  (**10**): 1.5 ml (1.90 g, 11 mmol) 4-(Trifluormethyl)benzaldehyd, 88 mg (0.54 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , 69 mg  $\text{MgSO}_4$  und einige Tropfen Trifluoressigsäure wurden in 100 ml THF suspendiert. Dann wurde eine gelbe Lösung von 250 mg (0.420 mmol)  $[\text{CpRu}(\text{dppe})\text{SH}]$  (**3**) in 10 ml THF langsam zutropft, wobei ein Farbumschlag nach tiefrot stattfand. Nach 15 Minuten Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt und überschüssiger Aldehyd mit Petrolether herausgewaschen. Der Rückstand wurde mit wenig Aceton aufgenommen, säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 20 cm, Laufmittel: Aceton/Petrolether 10:1) und das Produkt im Vakuum getrocknet.

$[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  (**10**): Dunkelrotes Kristallpulver, Ausbeute 351 mg (0.390 mmol, 93%), Schmp. 169 °C (Zers.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 2.45 – 2.80 (m, 4H;  $\text{PCH}_2$ ), 4.83 (s, 5H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.91 – 7.39 (m, 24H; Aromat), 9.02 (s, 1H; SCH).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 28.2 (vt,  $N = 23.4$  Hz;  $\text{PCH}_2$ ), 86.7 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 123.8 (q,  $^1J(\text{F},\text{C}) = 273$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 125.9 – 143.9 (m; Aromat), 205.8 (s; SCH).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = -63.1 (s).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 79.8 (s).

$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{F}_9\text{P}_3\text{RuS}$  (899.7)

Ber. C 52.06, H 3.81, S 3.56;

Gef. C 52.32, H 4.00, S 3.29.

**Versuch 3:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**11**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von 3,5-Bis(trifluormethyl)benzaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **3**. Ausbeute 413 mg (0.42 mmol, 91%), dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 120 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 2.73 – 3.00 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 5.05 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.21 – 7.76 (m, 23H; Aromat), 9.15 (s, 1H; SCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 28.3 (vt, N = 23.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 87.3 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.6 (q, <sup>1</sup>J(F,C) = 273 Hz; CF<sub>3</sub>), 118.5 – 142.7 (m; Aromat), 207.1 (s; SCH).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = -63.1 (s; CF<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 79.5 (s).

C<sub>40</sub>H<sub>33</sub>F<sub>12</sub>P<sub>3</sub>RuS (967.7)

Ber. C 49.65, H 3.44, S 3.31;

Gef. C 50.02, H 3.91, S 3.38

**Versuch 4:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]PF<sub>6</sub> (**12**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von Furfural und Hydrogensulfid-Komplex **3**. Ausbeute 1.01 g (1.22 mmol, 88%), dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 103 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 2.66 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.96 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.47 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H; OCHCH), 6.57 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1H; OCHCHCH), 6.96 – 7.79 (m, 20H; Aromat), 8.75 (s, 1H; SCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 28.3 (m; PCH<sub>2</sub>), 85.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 115.2 (s; OCHCHCH), 119.0 (s; OCHCH), 128.4 – 134.2 (m; Aromat), 160.1 (s; COCH), 190.7 (s; SCH).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 79.8 (s).

C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS (821.7)

Ber. C 52.62, H 4.05, S 3.90;

Gef. C 52.39, H 4.34, S 3.87.

### Versuch 5:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)]PF<sub>6</sub> (**13**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von 3-Indolaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **3**. Ausbeute 434 mg (0.490 mmol, 96%), rotes Kristallpulver, Schmp. 122 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 2.17 – 2.56 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.87 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.08 – 8.25 (m, 24H; Aromat), 9.55 (s, 1H; NH), 9.89 (s, 1H; SCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 27.4 (vt, N = 22.9 Hz; PCH<sub>2</sub>), 82.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 111.8 – 138.5 (m; Aromat), 185.2 (m; SCH).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 79.9 (s).

C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>3</sub>RuS (870.8)

Ber. C 55.17, H 4.17, N 1.61, S 3.68;

Gef. C 55.19, H 4.36, N 1.23, S 3.88.

### Versuch 6:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N)] (**14**): Eine Lösung von 150 mg (0.17 mmol) [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)]PF<sub>6</sub> (**13**) in 10 ml THF wurde mit 10 mg (0.17 mmol) Natriummethanolat versetzt. Dabei entstand eine gelbe Lösung. Nach 5 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Toluol/Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 119 mg (0.161 mmol, 96%) gelbes Pulver, Schmp. 96 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.97 – 2.18 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.65 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.89 – 7.88 (m, 24H; Aromat), 10.31 (s, 1H; SCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 26.5 (m; PCH<sub>2</sub>), 82.1 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 111.9 (s; C4), 119.9 (s; C1), 122.5 (s; C5), 122.8 (s; C7), 123.9 (s; C6), 127.3 – 140.4 (m; Aromat), 184.1 (m; SCH).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 81.1 (s).

C<sub>40</sub>H<sub>35</sub>NP<sub>2</sub>RuS (710.7)

Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht gefunden werden.

### Versuch 7:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**15**): Die Darstellung erfolgte wie unter Versuch 2 beschrieben unter Verwendung von 1-*tert*-Butoxycarbonylindol-3-

carboxyaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **3**. Ausbeute 297 mg (0.301 mmol, 90%), rotes Pulver, Schmp. 106 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 1.68 (s, 9H; H-*t*Bu), 2.02 - 2.04 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 5.24 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.19 - 8.11 (m, 25 H; Aromat), 10.01 (s, 1H; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 27.7 - 28.1 (m; PCH<sub>2</sub>), 30.3 (s; C-*t*Bu), 30.6 (s; C-*t*Bu), 30.8 (s; C-*t*Bu), 68.9 (s; C-*t*Bu), 85.3 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 115.9 (s; C<sub>4</sub>), 122.3 (s; C<sub>1</sub>), 125.5 (s; C<sub>5</sub>), 125.8 (s; C<sub>7</sub>), 127.1 (s; C<sub>6</sub>), 122.3 -138.1 (m; Aromat), 167.7 (s; NC(O)), 209.8 (s; SCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 80.8 (s)

C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>RuS

Ber. C 55,98, H 4,90, N 1.42, S 3.25;

Gef. C 55,84, H 4,51, N 1.11, S 2.94.

### Versuch 8:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**16**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von N-Methyl-indol-3-carbaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **3**. Ausbeute 616 mg (0.69 mmol, 83%), dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 72 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 2.10 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.59 (s, 3H; NCH<sub>3</sub>), 4.76 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.75 – 7.77 (m, 25H; Aromat), 9.44 (s, 1H; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 27.6 (m; PCH<sub>2</sub>), 33.8 (s; NCH<sub>3</sub>) 83.2 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 110.5 (s; C<sub>4</sub>), 121.8 (s; C<sub>1</sub>), 124.1 (s; C<sub>7</sub>), 124.7 (s; C<sub>5</sub>), 126.2 (s; C<sub>6</sub>), 127.9 – 138.8 (m; Aromat), 205.3 (s; SCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 80.4 (s).

C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>3</sub>RuS (884.8)

Ber. C 55.66, H 4.33, N 1.58, S 3.62;

Gef. C 55.18, H 4.20, N 1.64, S 3.53.

### Versuch 9:

[CpRu(dppe)SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]PF<sub>6</sub> (**17**): Die Darstellung erfolgte wie unter Versuch 2 beschrieben unter Verwendung von 3-Pyridincarbaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **3**. An Stelle einer säulenchromatographischen Reinigung erfolgte eine vollständige Fällung durch Zugabe von 200 ml Diethylether zur Reaktionslösung. Der

ausgefällte Feststoff wurde abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 183 mg (0.026 mmol, 92%), rotes Pulver, Schmp. 150 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D6]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 2.09 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>), 3.03 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>), 5.31 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.00 - 8.01 (m, 24H; Aromat), 9.55 (s; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, [D6]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 27.9 (m; PCH<sub>2</sub>), 87.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.8 - 138.2 (m; Aromat), 209.7 (s; SCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D6]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 80.2 (s).

C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>PF<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>RuS (832.1)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden

### Versuch 10:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**18**): Die Darstellung erfolgte wie unter Versuch 2 beschrieben unter Verwendung von Pentafluorobenzaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **8**. Ausbeute 726 mg (0.764 mmol, 92%), weinrotes Pulver, Schmp. 51 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D6]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 1.12 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J(P,H) = 7.0 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.38 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.52 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.30 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 5.32 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.95 – 7.88 (m; Aromat). 8.93 (s; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, [D6]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 12.2 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.7 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 35.7 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.0 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 46.1 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.0 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 88.1 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 127.0 – 143.2 (m; Aromat), 205.8 (s; SCH).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, [D6]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = -138.8 (s), -143.2 (s), -153.7 (s), -162.7 (s), -163.8 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D6]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 78.5, (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.4 Hz), 83.7 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.4 Hz).

C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>F<sub>11</sub>P<sub>3</sub>RuS (950.0)

Ber. C 50.59, H 3.61, S 3.38;

Gef. C 50.76, H 3.88, S 3.72.



**Versuch 11:**

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]PF<sub>6</sub> (**19**): Die Darstellung erfolgte wie unter Versuch 2 beschrieben unter Verwendung von Furfural und Hydrogensulfid-Komplex **8**. Ausbeute 812 mg (0.95 mmol, 87%), dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 117 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 1.05 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.24 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.29 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.82 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 5.07 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.58 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.7 Hz, 1H; OCHCH), 6.71 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 1H; OCHCHCH), 7.23 – 7.88 (m; Aromat), 9.08 (s; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 12.6 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.5 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 36.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.9 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 44.3 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.9 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 85.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 114.7 (s; OCHCHCH), 118.3 (s; OCHCH), 128.5 – 135.5 (m; Aromat), 159.8 (s; COCH), 209.8 (s; SCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 77.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.4 Hz), 84.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.4 Hz).

C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS (849.7)

Ber. C 53.71, H 4.39, S 3.77;

Gef. C 54.13, H 4.65, S 3.66.

**Versuch 12:**

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**20**): Die Darstellung erfolgte wie unter Versuch 2 beschrieben unter Verwendung von 1-*tert*-Butoxycarbonylindol-3-carboxyaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **8**. Ausbeute 856 mg (0.85 mmol, 92%), weinrotes Pulver, Schmp. 124 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 0.91 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.8 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.08 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.8 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.91 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.30 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 4.68 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.92 – 8.58 (m; Aromat), 9.87 (s; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 13.3 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 16.1 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.0 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 16.1 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 28.9 (s; C-*t*Bu), 29.8 (s; C-*t*Bu), 30.3 (s; C-*t*Bu), 37.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.9 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) =

18.8 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 41.3 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 29.9$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 18.9$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 68.1 (s; C-*t*Bu), 83.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 113.7 (s; C<sub>4</sub>), 121.3 (s; C<sub>1</sub>), 123.8 (s; C<sub>5</sub>), 124.2 (s; C<sub>7</sub>), 125.4 (s; C<sub>6</sub>), 121.3 – 139.0 (m; Aromat), 167.7 (s; NC(O)), 205.2 (s; SCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C):  $\delta = 77.9$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 51.0$  Hz), 85.7 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 51.0$  Hz).

C<sub>47</sub>H<sub>49</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>RuS (999.9)

Ber. C 56.45, H 4.94, N 1.40, S 3.21;

Gef. C 56.10, H 5.11, N 1.53, S 3.30.

### Versuch 13:

[CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**21**): Die Darstellung erfolgte wie unter Versuch 2 beschrieben unter Verwendung von N-Methyl-Indol-3-carbaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **8**. Ausbeute 690 mg (0.755 mmol, 89%), dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 89 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C):  $\delta = 1.00$  (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 12.3$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.23 (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 12.3$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.65 – 2.67 (m, 2H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 4.96 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.10 – 8.22 (m; Aromat), 9.20 (s; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C):  $\delta = 12.7$  (dd,  $^2J(\text{P,C}) = 12.0$  Hz,  $^3J(\text{P,C}) = 5.0$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.3 (dd,  $^2J(\text{P,C}) = 12.0$  Hz,  $^3J(\text{P,C}) = 5.0$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 33.6 (s; NCH<sub>3</sub>), 37.0 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 30.3$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 18.9$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 43.6 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 30.3$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 18.9$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 84.2 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 110.8 (s; C<sub>4</sub>), 111.6 (s; C<sub>1</sub>), 121.9 (s; C<sub>5</sub>), 122.8 (s; C<sub>7</sub>), 124.0 (s; C<sub>6</sub>), 128.2 – 141.2 (m; Aromat), 209.9 (s; SCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C):  $\delta = 77.7$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 40.5$  Hz), 86.5 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 40.5$  Hz).

C<sub>43</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>3</sub>RuS (913.1)

Ber. C 56.58, H 4.64, N 1.53, S 3.51;

Gef. C 56.19, H 5.03, N 1.44, S 3.26.

### Versuch 14:

[CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)]PF<sub>6</sub> (**22**): Die Darstellung erfolgte wie unter Versuch 2 beschrieben unter Verwendung von 3-Pyridincarbaldehyd und

Hydrosulfid-Komplex **8**. An Stelle einer säulenchromatographischen Reinigung erfolgte eine vollständige Fällung des Rohproduktes durch Zugabe von 200 ml Diethylether. Das unlösliche Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 610 mg (0.599 mmol, 79%), weinrotes Pulver, Schmp. 67 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 1.14 (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 12.3$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.39 (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 12.3$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.40 – 2.42 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.86 – 2.87 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 5.19 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.26 – 8.94 (m; Aromat), 9.44 (s; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 13.1 (dd,  $^2J(\text{P,C}) = 17.0$  Hz,  $^3J(\text{P,C}) = 5.2$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 16.0 (dd,  $^2J(\text{P,C}) = 17.0$  Hz,  $^3J(\text{P,C}) = 5.2$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 36.9 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 30.8$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 18.4$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 46.0 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 30.8$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 18.4$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 87.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.0 – 155.4 (m; Aromat), 205.4 (s; SCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C):  $\delta$  = 78.4 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 37.2$  Hz), 84.5 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 37.2$  Hz).

C<sub>51</sub>H<sub>50</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>3</sub>RuS (1017.0)

Ber. C 60.23, H 4.96, N 1.38, S 3.15;

Gef. C 60.57, H 5.39, N 1.20, S 3.46.

### Versuch 15:

[CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]PF<sub>6</sub> (**24**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von Furfural und Hydrosulfid-Komplex **2**. Ausbeute 626 mg (0.771 mmol, 91%), dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 83 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 4.64 (dt,  $^2J(\text{H,H}) = 16.1$  Hz,  $^2J(\text{P,H}) = 11.0$  Hz, 1H; PCH<sub>2</sub>P), 4.68 (dt,  $^2J(\text{H,H}) = 16.1$  Hz,  $^2J(\text{P,H}) = 11.0$  Hz, 1H; PCH<sub>2</sub>P), 5.12 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.43 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 3.5$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 1.8$  Hz, 1H; OCHCH), 6.48 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 3.5$  Hz, 1H; OCHCHCH), 7.18 – 7.69 (m, 20H; Aromat), 8.70 (s, 1H; SCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 48.6 (t,  $^1J(\text{P,C}) = 25.3$  Hz; PCH<sub>2</sub>P), 92.3 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 114.9 (s; OCHCHCH), 115.9 (s; OCHCH), 128.4 – 135.7 (m; Aromat), 160.3 (s; COCH), 183.1 (s; SCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 89.0 (s).

C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>OP<sub>3</sub>RuS (806.8)

Ber. C 52.05, H 3.87, S 3.97;

Gef. C 51.91, H 3.53, S 3.65.

### Versuch 16:

[CpRu(dppm)(SC(H)(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>))]PF<sub>6</sub> (**25**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von N-Methyl-Indol-3-carbaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **2**. Ausbeute 586 mg (0.673 mmol, 79%), dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 114 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 3.76 (s, 3H; NCH<sub>3</sub>), 4.35 (dt, <sup>2</sup>J(H,H) = 15.6 Hz, <sup>2</sup>J(P,H) = 11.1 Hz, 1H; PCH<sub>2</sub>P), 5.05 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.12 (dt, <sup>2</sup>J(H,H) = 16.1 Hz, <sup>2</sup>J(P,H) = 11.1 Hz, 1H; PCH<sub>2</sub>P), 7.07 – 7.87 (m, 25H; Aromat), 9.60 (s, 1H; SCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 34.4 (s; NCH<sub>3</sub>), 48.9 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 23.8 Hz; PCH<sub>2</sub>P), 82.1 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 110.5 (s; C4), 111.2 (s; C1), 122.1 (s; C5), 123.4 (s; C7), 124.4 (s; C6), 128.3 – 141.0 (m; Aromat), 201.5 (m; SCH).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 12.1 (s).

C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>3</sub>RuS (870.8)

Ber. C 55.17, H 4.17, N 1.61, S 3.68;

Gef. C 55.38, H 4.61, N 1.79, S 3.63.

### Versuch 17:

[CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>)]PF<sub>6</sub> (**26**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von Anthracen-9-carbaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **2**. Ausbeute 670 mg (0.734 mmol, 87%), dunkelblaues Kristallpulver, Schmp. 120 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 5.44 (dt, <sup>2</sup>J(H,H) = 16.4 Hz, <sup>2</sup>J(P,H) = 11.2 Hz, 1H; PCH<sub>2</sub>P), 5.57 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.94 (dt, <sup>2</sup>J(H,H) = 16.4 Hz, <sup>2</sup>J(P,H) = 11.2 Hz, 1H; PCH<sub>2</sub>P), 7.21 – 8.05 (m, 29H; Aromat), 8.69 (s, 1H; SCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 47.5 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 26.5 Hz; PCH<sub>2</sub>P), 86.7 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.4 – 136.8 (m; Aromat), 206.0 (s; SCH).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 9.28 (s).

C<sub>45</sub>H<sub>37</sub>F<sub>6</sub>P<sub>3</sub>RuS (917.8)

Ber. C 58.89, H 4.06, S 3.49;

Gef. C 59.31, H 4.32, S 3.11.

**Versuch 18:**

[CpRu(dppf)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**27**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von Pentafluorobenzaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **4**. Ausbeute 346 mg (0.315 mmol, 80%), weinrotes Pulver, Schmp. 149 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 3.61 (m, 2H; dppf), 3.82 (m, 2H; dppf), 4.28(m, 2H; dppf), 4.63 (m, 2H; dppf), 4.99 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.12 – 7.97 (m, 20H; Aromat, 20 °C), 10.68 (s; SCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 63.0, 65.3, 68.4, 68.6 (s, HCHCCPPh<sub>2</sub>), 68.9, 69.9, 73.8, 77.9 (s, HCCPPh<sub>2</sub>), 78.2, 78.6 (s, CPPh<sub>2</sub>), 88.2 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 – 136.2 (m; Aromat), 209.6 (s; SCH).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = -134.7 (s), -142.4 (s) -146.6 (s), -161.6 (s), -165.1 (s).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 40.5 (s).

C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>F<sub>11</sub>FeP<sub>3</sub>RuS (1107.7)

Ber. C 52.05, H 3.64, S 2.89;

Gef. C 51.89, H 3.71, S 3.02.

**Versuch 19:**

[CpRu(dppa)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**28**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von Pentafluorobenzaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **5**. Ausbeute 297 mg (0.328 mmol, 87%), weinrotes Pulver, Schmp. 88 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 6.10 (bs, 1H; NH), 5.29 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.46 – 8.27 (m, 20H; Aromat). SCH Signal konnte nicht zugeordnet werden.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 90.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 124.2 - 137.4 (m; Aromat), 198.3 (s; SCH).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = -144.2 (s), -144.4 (s) -145.6 (s), -160.9 (s), -163.9 (s).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 65.2 (bs).

C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>F<sub>11</sub>NP<sub>3</sub>RuS (908.6)

Ber. C 47.59, H 3.00, N 1.54, S 3.53;

Gef. C 47.10, H 2.98, N 1.79, S 3.51.

### Versuch 20:

[CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**29**): Die Darstellung erfolgte nach Versuch 2 unter Verwendung von Pentafluorobenzaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **7**. Ausbeute 605 mg (0.577 mmol, 83%), gelbes Pulver, Schmp. 56 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 4.86 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.88 – 7.81 (m, 24H; Aromat), 10.69 (s; SCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 88.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 127.4 – 144.4 (m; Aromat), 194.8 (s; SCH).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = -147.1 (s), -160.9 (s).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 40.5 (s).

C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>F<sub>11</sub>P<sub>3</sub>RuS (1048.0)

Ber. C 55.02, H 3.46, S 3.06;

Gef. C 55.38, H 3.72, S 3.49.

### Versuch 21:

[CpRu(dmpe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub> (**30**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von 4-(Trifluormethyl)benzaldehyd und Hydrogensulfid-Komplex **8**. Ausbeute 70 mg (0.10 mmol, 57%), blassrotes Pulver, Schmp. 50 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 1.74 - 1.87 (m, 16H; dmpe), 4.96 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.56 – 7.64 (m, 4H; Aromat). Das SCH-Proton konnte nicht detektiert werden.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 17.6 (m; PCH<sub>3</sub>), 20.6 (m; PCH<sub>3</sub>), 29.0 (m; PCH<sub>2</sub>), 89.8 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 124.5 (q, <sup>1</sup>J(F,C) = 272 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.2 – 130.5 (m; Aromat). Das SCH-Signal konnte nicht detektiert werden.

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = -63.0 (s; CF<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 55.7 (s).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>F<sub>9</sub>P<sub>3</sub>RuS (651.5)

Eine zufrieden stellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

### Versuch 22:

[CpRu(dmpe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**31**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von 3,5-Bis(trifluormethyl)-benzaldehyd und Hydrogen-

sulfid-Komplex **8**. Ausbeute 83 mg (0.11 mmol, 61%), beigefarbenes Pulver, Schmp. 52 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 1.67 (m, 6H; PCH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 1.95 (m, 6, PCH<sub>3</sub>), 4.94 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.85 – 7.31 (m, 4H; Aromat). Das SCH-Proton konnte nicht detektiert werden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 17.4 (m; PCH<sub>3</sub>), 19.9 (m; PCH<sub>3</sub>), 28.3 (m; PCH<sub>2</sub>), 92.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 120.4 – 136.9 (m; Aromat). Das SCH-Signal konnte nicht detektiert werden.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = -63.3 (s; CF<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 57.9 (s).

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>F<sub>12</sub>P<sub>3</sub>RuS (719.5)

Eine zufrieden stellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

### Versuch 23:

[CpRu(dppe)SCH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)] (**32**): Ein Gemisch aus 500 mg (0.695 mmol) [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] (**1**), 300 mg (0.750 mmol) Bisdiphenylphosphinoethan und 95 mg (0.750 mmol) 3-Pyridylmethanthiol wurde in 10 ml THF und 6 ml einer 0.1 molaren ethanolischen Natriummethanolat-Lösung 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, 15 cm, Laufmittel: Diethylether/Petrolether 10:1) und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 183 mg (0.026 mmol, 92%), gelbes Pulver, Schmp. 86 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 2.01 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>), 2.71 (s, 1H; SCH<sub>2</sub>), 2.74 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>), 4.83 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.64 - 8.52 (m, 24H; Aromat)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 26.3 (m; PCH<sub>2</sub>), 36.4 (m; SCH), 81.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.6-143.2 (m; Aromat).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 81.0 (s)

C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>NP<sub>2</sub>RuS (689.1)

Ber. C 64.52, H 5.12, N 2.03, S 4.66;

Gef. C 64.69, H 5.44, N 2.00, S 4.22.

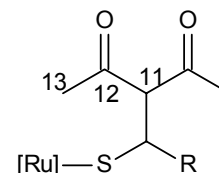
### Versuch 24:

Alternative Darstellung von **17** durch Hydridabstraktion aus **32**.

100 mg (0.145 mmol) Thiolat-Komplex [CpRu(dppe)SCH<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)] (**32**) wurden in 20 ml THF 20 min bei Raumtemperatur mit 50 mg (0.145 mmol) [Cp<sub>2</sub>Fe]PF<sub>6</sub> gerührt.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen. Die Trocknung des Produktes erfolgte im Vakuum. Die spektroskopischen Daten sind mit denen aus Versuch 9 identisch.

### 5.2.3 Nucleophile Addition von Natriumacetylacetonat an Thiobenzaldehyd-Komplexe



#### Versuch 25:

Thiolat-Komplexe (**33** – **75**), Allgemeine Versuchsvorschrift: [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**33**): Zu 100 mg (0.122 mmol) [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]PF<sub>6</sub> (**12**), gelöst in 10 ml Aceton, wurde bei 20 °C eine Lösung aus 13 mg (0.122 mmol) Natriumacetylacetonat in 5 ml Aceton langsam zugetropft. Die Farbe der Lösung veränderte sich von rot nach gelb. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Pentan und Toluol umkristallisiert und das erhaltene Pulver im Vakuum getrocknet. Ausbeute 75 mg (0.097 mmol, 80%), gelbes Pulver, Schmp. 87 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.71 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 1.90 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 2.17 – 2.63 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.36 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.6 Hz, 1H; SCH), 4.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.6 Hz, 1H; H<sub>11</sub>), 4.60 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.44 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.1 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.7 Hz, 1H; OCHCHCH), 5.96 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.1 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H; OCHCH), 6.80 – 7.97 (m, 20H; Aromat), (m, 1H; OCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 24.3 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 33.4 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 33.3 (s; C<sub>13</sub>), 34.4 (s; C<sub>13</sub>), 38.7 (s; SCH), 76.7 (s; C<sub>11</sub>), 81.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 106.4 (s; OCHCHCH), 110.3 (s; OCHCH), 127.1 – 144.3 (m; Aromat), 158.6 (s; COCH), 200.9 (s; C<sub>12</sub>), 202.7 (s; C<sub>12</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 81.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.9 Hz), 83.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.9 Hz).

C<sub>41</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS (775.8)

Ber. C 63.47, H 5.20, S 4.13;

Gef. C 63.61, H 5.33, S 4.70.



**Versuch 26:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**34**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Acetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **15** in Aceton. Ausbeute 40 mg (0.043 mmol, 61%), gelbes Pulver, Schmp. 68 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.36 (s, 9H; H-*t*Bu), 1.68, 1.97 (s, 6H; H13), 2.16 - 3.15 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.59 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 12.0 Hz, 1H; SCH), 4.33 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.35 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 12.0 Hz, 1H; H11), 6.82 - 8.6 (m, 23H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 26.9 (m; PCH<sub>2</sub>), 27.3 (m; PCH<sub>2</sub>), 27.6 (s; C-*t*Bu), 30.0 (s; C13), 33.5 (s; C13), 38.2 (s; SCH), 77.1 (s; C11), 81.2 (s; C-*t*Bu), 82.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 115.4 (s; C4), 122.2 (s; C1), 123.2 (s; C5), 123.7 (s; C7), 124.4 (s; C6), 127.8 - 136.4 (m; Aromat), 184.4 (s; NC(O)), 200.6 (s; C12), 202.7 (s; C12).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 81.05 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 28.70 Hz), 83.02 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 28.70 Hz).

C<sub>51</sub>H<sub>55</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (941.0),

Ber. C 65.09, H 5.89, N 1.49, S 3.41;

Gef. C 64.99, H 5.93, N 1.42, S 3.05.

**Versuch 27:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**35**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Acetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **16** in Aceton. Ausbeute 68.3 mg (0.081 mmol, 73%), gelbes Pulver, Schmp. 46 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.55 (s, 3H; H13), 1.58 (s, 3H; H13), 1.95 – 2.11 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.56 (m, 3H; NCH<sub>3</sub>), 4.29 (bs, 1H; SCH), 4.68 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.90 (bs, 1H; H11), 6.49 – 8.02 (m, 25H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 22.7 (s; C13), 24.4 (s; C13), 27.1 (m; PCH<sub>2</sub>), 28.2 (m; PCH<sub>2</sub>), 39.4 (s; SCH), 41.6 (s; NCH<sub>3</sub>), 78.6 (s; C11), 82.0 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 109.8 (s; C4), 110.3 (s; C1), 118.5 (s; C5), 120.8 – 143.8 (m; Aromat), 201.3 (s; C12), 203.1 (s; C12).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 81.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 24.1 Hz), 83.9 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 24.1 Hz).

C<sub>46</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (838.9)

Ber. C 65.86, H 5.41, N 1.67, S 3.82;

Gef. C 65.49, H 5.32, N 1.19, S 3.79.

### Versuch 28:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**36**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Acetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **17** in Aceton. Ausbeute 61 mg (0.077 mmol, 53%), gelbes Pulver, Schmp. 155 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 1.59 (s, 3H; H13), 1.92 (s, 3H; H13), 2.43 – 2.85 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.10 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.7 Hz; SCH), 3.96 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.7 Hz; H11), 4.29 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.94 – 8.29 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 23.1 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.0 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 33.1 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 11.8 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.8 (s; C13), 33.8 (s; C13), 42.8 (dd, <sup>3</sup>J(P,C) = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 2.8 Hz; SCH), 77.2 (s; C11), 80.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.9 – 149.5 (m; Aromat), 202.2 (s; C12), 203.4 (s; C12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 79.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 25.1 Hz), 82.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 25.1 Hz).

C<sub>42</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (787.1)

Ber. C 64.11, H 5.25, N 1.78, S 4.08;

Gef. C 64.50, H 5.69, N 1.51, S 3.96.

### Versuch 29:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**37**):

Die Darstellung erfolgte nach Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Acetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **18** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 53% bzw. 47%. Ausbeute 42 mg (0.046 mmol, 39%) gelbes Pulver, Schmp. 117 °C (Zers.).

*Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.60 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.84 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.69 (s, 3H; H13), 2.01 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.26 (s, 3H; H13), 2.28 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 4.46 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.83 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 12.0 Hz, 1H; SCH), 4.83 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 12.0 Hz, 1H; H11), 6.75 – 7.68 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 14.7 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.9 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 29.2 (s; C11), 30.7 (s; C11), 35.3 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 41.5 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 42.5 (m; SCH), 74.7 (s; C11), 84.7 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 126.7 – 139.2 (m; Aromat), 199.5 (s; C12), 202.3 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = -141.4 (s), -143.3 (s), -160.2 (s), -165.2 (s), -166.2 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 71.9 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 42.3 Hz), 86.7 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 42.3 Hz).

Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan wird das Diastereomer II zu 95% ausgewaschen. Es können daher nur die <sup>31</sup>P-NMR-Daten des Rohprodukts angegeben werden.

*Diastereomer II:*

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 65.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 48.4 Hz), 89.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 48.4 Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>41</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (904.1)

Ber. C 59.80, H 4.57, S 3.55;

Gef. C 59.51, H 4.46, S 3.32.

### Versuch 30:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**38**)

Die Darstellung erfolgte nach Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Acetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **22** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 55% bzw. 45%.

Ausbeute 82 mg (0.100 mmol, 71%), gelbes Pulver, Schmp. 107°C (Zers.).

*Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.60 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.86 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.62 (s, 3H; H13), 2.11 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.43 (s, 3H; H13), 2.61 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.79 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.7 Hz, 1H; SCH), 4.00 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.24 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.7 Hz, 1H; H11), 6.84 – 8.49 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 15.1 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.3 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 16.9 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.3 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 24.8 (s; C13), 27.6 (s; C13), 35.7 (m; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 38.2 (m; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 40.3 (m; SCH), 77.2

(s; C11), 86.3 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.9 – 151.2 (m; Aromat), 202.1 (s; H13), 204.1 (s; H13). \* überlagerte Signale.

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 84.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 34.4 Hz), 71.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 34.4 Hz).

*Diastereomer II:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 0.77 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.25 (m, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 1.69 (s, 3H; H13), 2.20 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.44 (s, 3H; H13), 2.75 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.20 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.7 Hz, 1H; SCH), 3.70 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.7 Hz, 1H; H11), 6.84 – 8.49 (m, 24H; Aromat). \* überlagertes Signal

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 14.4 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.3 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.7 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.3 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 24.3 (s; C11), 27.2 (s; C11), 35.7 (m; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 38.2 (m; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 42.0 (m; SCH), 78.7 (s; C11), 83.3 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.9 – 151.2 (m; Aromat), 203.2 (s; H13), 203.3 (s; H13).

\* überlagerte Signale.

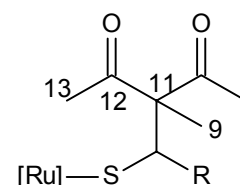
<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 88.0 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 42.9 Hz), 63.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 42.9 Hz).

C<sub>44</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (814.1)

Ber. C 64.85, H 5.57, N 1.72, S 3.93;

Gef. C 64.51, H 5.98, N 2.22, S 4.27.

### 5.2.4 Nucleophile Addition von Natriummethylacetylaceton an Thiobenzaldehyd-Komplexe



#### Versuch 31:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**39**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylacetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **9** in Aceton. Ausbeute 37 mg (0.042 mmol, 60%), gelbes Pulver, Schmp. 132 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.35 (s, 3H; H13), 1.82 (s, 3H; H13), 2.03 (s, 3H; H9), 2.32 – 2.61 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.64 (s, 1H; SCH), 4.77 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.78 – 7.87 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 17.3 (s; C9), 24.6 (m; PCH<sub>2</sub>), 26.3 (m; PCH<sub>2</sub>), 27.3 (s; C13), 30.2 (s; C13), 43.4 (m; SCH), 73.1 (s; C11), 80.7 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 127.3 – 145.4 (m; Aromat), 204.7 (s; C12), 206.3 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = -129.8 (s), -138.4 (s), -158.7 (s), -161.9 (s), -165.4 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 79.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.4 Hz), 81.0 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.4 Hz).

C<sub>44</sub>H<sub>39</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (889.8)

Ber. C 59.35, H 4.42, S 3.60;

Gef. C 58.91, H 4.11, S 3.97.

### Versuch 32:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**40**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylacetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **10** in Aceton. Ausbeute 31 mg (0.035 mmol, 63%), gelbes Pulver, Schmp. 133 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 1.47 (s, 3H; H13), 1.56 (s, 3H; H13), 1.84 (s, 3H; H9), 2.20 – 2.60 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.13 (s, 1H; SCH), 4.28 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.73 – 7.06 (m; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 14.2 (s; C9), 24.7 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 26.7 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 32.4 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.4 (s; C13), 29.0 (s; C13), 50.7 (m; SCH), 73.5 (s; C11), 81.0 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 123.6 – 136.1 (m; Aromat, CF<sub>3</sub>), 204.0 (s; C12), 205.0 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = -61.4 (s; CF<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 81.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.6 Hz), 83.6 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.6 Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>43</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (867.9)

Ber. C 61.71, H 5.06, S 3.75;

Gef. C 61.25, H 5.24, S 3.46.

### Versuch 33:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**41**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylace-

tylaceton und Thioaldehyd-Komplex **11** in Aceton. Ausbeute 33 mg (0.035 mmol, 68%), gelbes Pulver, Schmp. 138 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 1.30 (s, 3H; H13), 1.46 (s, 3H; H13), 1.76 (s, 3H; H9), 2.40 – 2.50 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>), 3.96 (s, 1H; SCH), 4.31 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.80 – 7.90 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 15.0 (s; C9), 23.6 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.2 (s; C13), 27.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 33.6 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 29.8 (s; C13), 48.5 (m; SCH), 72.1 (s; C11), 81.2 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 124.5 (q, <sup>1</sup>J(F,C) = 273 Hz, CF<sub>3</sub>), 119.6 – 150.5 (m; Aromat), 202.9 (s; C12), 205.8 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = -61.7 (s; CF<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 81.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.7 Hz), 84.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.7 Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (935.9)

Ber. C 59.03, H 4.52, S 3.43;

Gef. C 58.67, H 4.34, S 3.88.

### Versuch 34:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**42**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylacetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **12** in Aceton. Ausbeute 64 mg (0.080 mmol, 66%), gelbes Pulver, Schmp. 105°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 1.28 (s, 3H; H13), 1.59 (s, 3H; H13), 1.79 (s, 3H; H9), 2.33 – 2.69 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.91 (s, 1H; SCH), 4.60 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.56 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.2 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.0 Hz, 1H; OCHCH), 5.98 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.1 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.4 Hz, 1H; OCHCHCH), 6.82 - 7.99 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 14.2 (s; C9), 22.6 (s; C13), 24.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 40.9 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 26.8 (s; C13), 27.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 43.8 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 44.4 (m; SCH), 73.21 (s; C11), 81.78 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 108.5 (s; OCHCHCH), 110.2 (s; OCHCH), 125.7 – 140.1 (m; Aromat), 204.2 (s; C12), 206.3 (s; C12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 82.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 30.6 Hz), 84.4 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 30.6 Hz).

C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RuS (790.1)

Ber. C 63.87, H 5.36, S 4.06;

Gef. C 64.32, H 5.81, S 4.27.

### Versuch 35:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]] (**43**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylacetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **15** in Aceton. Ausbeute 49 mg (0.052 mmol, 56%), gelbes Pulver, Schmp. 155 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 1.33 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 1.58 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 1.69 (s, 3H; H<sub>9</sub>), 1.71 (s, 9H; H-*t*Bu), 2.27 – 2.73 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 1H; SCH), 4.28 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.65 – 8.10 (m, 25H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 16.6 (s; C<sub>9</sub>), 25.5 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.8 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 26.5 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.8 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.0 (s; C<sub>13</sub>), 28.1 (s; C<sub>13</sub>), 44.3 (m; SCH), 74.5 (s; C<sub>11</sub>), 81.1 (s; C-*t*Bu), 83.7 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 115.9 (s; C<sub>4</sub>), 121.8 (s; C<sub>1</sub>), 124.1 (s; C<sub>5</sub>), 124.5 (s; C<sub>7</sub>), 125.8 (s; C<sub>8</sub>), 127.8 – 150.0 (m; Aromat), 201.9 (s; C<sub>12</sub>), 202.8 (s; C<sub>12</sub>). NC(O) Signal konnte nicht zugeordnet werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 20 °C): δ = 83.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 22.6 Hz),  
84.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 22.6 Hz).

C<sub>51</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (939.0)

Ber. C 65.23, H 5.69, N 1.49, S 3.41;

Gef. C 65.59, H 6.27, N 1.88, S 3.90.

### Versuch 36:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]] (**44**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylacetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **17** in Aceton. Ausbeute 53 mg (0.066 mmol, 49%), gelbes Pulver, Schmp. 97°C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = 1.54 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 1.72 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 2.01 (s, 3H; H<sub>9</sub>), 2.07 – 2.82 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 1H; SCH), 5.08 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.11 – 8.54 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = 12.6 (s; C<sub>9</sub>), 27.3 (s; C<sub>13</sub>), 28.5 (s; C<sub>13</sub>), 29.3 (m; PCH<sub>2</sub>)\*, 70.5 (s; C<sub>11</sub>), 82.2 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.0 – 155.4 (m; Aromat), 192.7 (s; C<sub>12</sub>), 206.7 (s; C<sub>12</sub>). \* überlagerte Signale, SCH-Signal konnte nicht zugeordnet werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta$  = 79.3 (s).

C<sub>43</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (800.8)

Ber. C 64.49, H 5.41, N 1.75, S 4.00;

Gef. C 64.96, H 5.29, N 1.41, S 3.80.

### Versuch 37:

[CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**45**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylacetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **23** in Aceton. Ausbeute 38 mg (0.044 mmol, 59%), gelbes Pulver, Schmp. 163° C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 1.41 (s, 3H; H13), 2.00 (s, 3H; H13), 2.17 (s, 3H; H9), 4.33 – 4.57 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>P), 4.69 (s, 1H; SCH), 4.80 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.58 – 7.79 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 17.8 (s; C9), 27.7 (s; C13), 29.8 (s; C13), 43.9 (m; SCH), 47.4 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 21.8 Hz; PCH<sub>2</sub>P), 72.2 (s; C11), 79.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 – 139.4 (m; Aromat), 205.7 (s; C12), 205.9 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = -129.8 (s), -138.4 (s), -158.7 (s), -161.9 (s), -165.4 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 14.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 95.5 Hz), 14.9 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 95.5 Hz).

C<sub>43</sub>H<sub>37</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (875.8)

Ber. C 58.97, H 4.26, S 3.66;

Gef. C 59.44, H 4.61, S 3.86.

### Versuch 38:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**46**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylacetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **18** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 66% bzw. 34%. Ausbeute 103 mg (0.112 mmol, 70%) gelbes Pulver, Schmp. 84 °C (Zers.).

*Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.32 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.63 (dd, <sup>3</sup>J(P,H) = 11.1 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.58



(m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.78 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 1.82 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 1.98 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.27 (s, 3H; H<sub>9</sub>), 4.41 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.46 (s, 1H; SCH), 6.61 – 8.01 (m, 20H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 14.2 (s; C<sub>9</sub>), 15.3 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 16.2 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 3.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 27.2 (s; C<sub>11</sub>), 30.4 (s; C<sub>11</sub>), 35.3 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.9 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 43.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.9 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 45.9 (m; SCH), 72.6 (s; C<sub>11</sub>), 84.2 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 126.7 – 142.6 (m; Aromat), 204.5 (s; C<sub>12</sub>), 207.3 (s; C<sub>12</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -129.2 (s), -139.6 (s), -159.6 (s), -161.5 (s), -166.2 (s).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 66.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 46.1 Hz), 87.6 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 46.1 Hz).

*Diastereomer II:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.59 (m, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.71 (m, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.58 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.66 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 1.69 (s, 3H; H<sub>13</sub>), 1.95 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.26 (s, 3H; H<sub>9</sub>), 4.37 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.57 (s, 1H; SCH), 6.61 – 8.01 (m, 24H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 14.3 (s; C<sub>9</sub>), 15.8 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 18.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 5.6 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 27.0 (s; C<sub>11</sub>), 30.1 (s; C<sub>11</sub>), 37.7 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 38.5 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 30.3 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 17.0 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 43.2 (m; SCH), 73.6 (s; C<sub>11</sub>), 82.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 126.7 – 142.6 (m; Aromat), 204.7 (s; C<sub>12</sub>), 206.0 (s; C<sub>12</sub>). Zweites PCH(CH<sub>3</sub>)-Signal konnte nicht zugeordnet werden.

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -129.2 (s), -139.6 (s), -159.6 (s), -161.5 (s), -166.2 (s).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 71.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.4 Hz), 84.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.4 Hz).

C<sub>46</sub>H<sub>43</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (918.1)

Ber. C 60.19, H 4.72, S 3.49;

Gef. C 59.71, H 4.57, S 3.27.

**Versuch 39:**

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**47**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methyl-

lacetylaceton und Thioaldehyd-Komplex **22** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 62% bzw. 38%. Ausbeute 93 mg (0.112 mmol, 57%), gelbes Pulver, Schmp. 78 °C (Zers.).

### *Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.84 (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 12.0$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.95 (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 12.0$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.62 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.81 (s, 3H; H13), 2.04 (s, 3H; H13), 2.20 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.32 (s, 3H; H9), 4.35 (s, 1H; SCH), 4.42 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.01 – 8.83 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 12.9 (s; C9), 14.1 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.3 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 31.5 (s; C11), 34.3 (s; C11), 36.7 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 37.9 (dd,  $^2J(\text{P,C}) = 27.0$  Hz,  $^3J(\text{P,C}) = 18.0$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 77.2 (s; C11), 82.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.7 – 156.3 (m; Aromat), 190.7 (s; C12), 205.1 (s; C12). SCH-Signal wurde nicht gefunden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 73.9 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 38.0$  Hz), 88.7 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 38.0$  Hz).

### *Diastereomer II:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.59 (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 11.4$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.01 (m, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.20 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.30 (s, 3H; H13), 1.91 (s, 3H; H13), 2.08 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.17 (s, 3H; H9), 4.03 (s, 1H; SCH), 4.31 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.01 – 8.83 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 12.5 (s; C9), 14.0 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.5 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 31.9 (s; C13), 34.0 (s; C13), 36.1 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 36.6 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 30.0$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 17.0$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 75.5 (s; C11), 82.3 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.7 – 156.3 (m; Aromat), 190.4 (s; C12), 203.3 (s; C12). SCH-Signal wurde nicht gefunden.

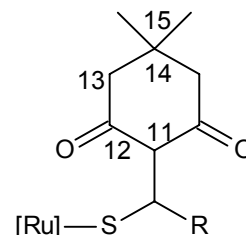
**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 70.1 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 37.2$  Hz), 86.3 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 37.2$  Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (828.9)

Ber. C 65.20, H 5.71, N 1.69, S 3.87;

Gef. C 64.84, H 6.23, N 2.09, S 3.99.

### 5.2.5 Nucleophile Addition von Natriumdimedonat an Thiobenzaldehyd-Komplexe



#### Versuch 40:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**48**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Dimedon und Thioaldehyd-Komplex **9** in Aceton. Ausbeute 79 mg (0.086 mmol, 64%), gelbes Pulver, Schmp. 64 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.72 (s, 3H; H15), 0.83 (s, 3H; H15), 2.07 (s, 2H; H13), 2.24 (s, 2H; H13), 1.76 – 2.39 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.16 (s, 1H; SCH), 4.72 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.83 – 7.71 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 21.3 (s; C15), 25.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.5 Hz; PCH<sub>2</sub>), 26.9 (s; C15), 27.0 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 32.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.1 Hz; PCH<sub>2</sub>), 36.5 (m; SCH), 41.5 (s; C11), 45.3 (s; C13), 51.3 (s; C13), 81.2 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 – 145.6 (m; Aromat), 175.0 (s; C12), 195.0 (s; C12). C14 Signal konnte nicht zugeordnet werden.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -140.6 (s), -160.6 (s), -164.7 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 79.4 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 25.9 Hz), 80.6 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 25.9 Hz).

C<sub>46</sub>H<sub>41</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (915.9)

Ber. C 60.32, H 4.51, S 3.59;

Gef. C 59.89, H 4.67, S 3.21.

#### Versuch 41:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**49**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Dimedon und Thioaldehyd-Komplex **10** in Aceton. Ausbeute 93 mg (0.10 mmol, 78%), gelbes Pulver, Schmp. 123 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.65 (s, 3H; H15), 0.82 (s, 3H; H15), 2.10 (s, 2H; H13), 2.13 (s, 2H; H13), 2.39 – 2.51 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.44 (s, 1H; SCH), 4.77 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.70 – 7.81 (m, 24H; Aromat). Das Signal für das CH(C(O)CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Proton wurde nicht beobachtet.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 14.3 (s; C14), 21.4 (s; C15), 23.1 (s; C15), 24.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 35.6 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 45.4 (m, SCH)\*, 45.5 (s; C11)\*, 51.7 (s; C13)\*, 80.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.4 (q, <sup>1</sup>J(F,C) = 272 Hz; CF<sub>3</sub>), 116.4 – 152.9 (m; Aromat), 173.5 (s; C12), 195.3 (s; C12). \* überlagerte Signale

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -61.7 (s; CF<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 81.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 27.6 Hz), 83.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 27.6 Hz).

C<sub>47</sub>H<sub>45</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (894.0)

Ber. C 63.15, H 5.07, S 3.59;

Gef. C 62.87, H 5.19, S 3.83.

### Versuch 42:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**50**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Dimedon und Thioaldehyd-Komplex **11** in Aceton. Ausbeute 56 mg (0.058 mmol, 63%), gelbes Pulver, Schmp. 117 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.71 (s, 6H; H15), 2.05 – 2.30 (m, 4H; H13), 2.25 – 2.56 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.50 (s, 1H; SCH), 4.71 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.90 – 7.81 (m, 23H; Aromat). H11-Signal wurde nicht beobachtet.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 14.3 (s; C14), 21.4 (s; C15), 23.1 (s; C15), 25.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.6 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.0 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 35.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 43.8 (d, <sup>3</sup>J(P,C) = 7.6 Hz, SCH), 45.4 (s; C11), 51.4 (s; C13), 80.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 124.2 (q, <sup>1</sup>J(F,C) = 273 Hz; CF<sub>3</sub>), 115.8 – 151.4 (m; Aromat), 174.8 (s; C12), 195.5 (s; C12). Zweites C13-Signal wurde nicht beobachtet.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -62.0 (s; CF<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 80.9 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 27.1 Hz), 83.7 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 27.1 Hz, ).

C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (961.9)

Ber. C 59.93, H 4.61, S 3.33;

Gef. C 59.71, H 4.93, S 3.01.

**Versuch 43:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**51**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Dimedon und Thioaldehyd-Komplex **17** in Aceton. Ausbeute 53 mg (0.064 mmol, 61%), gelbes Pulver,

Schmp. 33 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.70 (s, 3H; H15), 0.91 (s, 3H; H15), 2.08 (s, 2H; H13), 2.16 (s, 2H; H13), 2.33 – 2.72 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 1H; SCH), 4.58 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.39 – 7.87 (m; Aromat). H11-Signal konnte nicht zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 12.8 (s; C14), 21.5 (s; C15), 23.7 (s; C15), 24.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 35.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 42.9 (m; SCH), 44.2 (s; C11), 48.2 (s; C13), 51.1 (s; C13), 81.2 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 123.5 – 151.6 (m; Aromat), 205.7 (s; C12). Zweites C12 Signal konnte nicht zugeordnet werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 79.9 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 24.3 Hz), 82.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 24.3 Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (827.1)

Ber. C 65.36, H 5.49, N 1.69, S 3.88;

Gef. C 64.88, H 5.19, N 1.72, S 3.70.

**Versuch 44:**

[CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**52**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Dimedon und Thioaldehyd-Komplex **23** in Aceton. Ausbeute 75 mg (0.083 mmol, 66%), gelbes Pulver, Schmp. 88 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.75 (s, 3H; H15), 0.83 (s, 3H; H15), 2.10 (s, 2H; H13), 2.27 (s, 2H; H13), 4.07 (dt, <sup>2</sup>J(H,H) = 14.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,H) = 11.2 Hz, 1H; PCH<sub>2</sub>P), 4.33 (s, 1H; SCH), 4.39 (dt, <sup>2</sup>J(H,H) = 14.6 Hz, <sup>2</sup>J(P,H) = 9.6 Hz, 1H; PCH<sub>2</sub>P), 4.76 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.74 – 7.61 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 26.9 (s; C15), 29.2 (s; C15), 38.7 (m; SCH), 45.4 (s; C13), 48.6 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 21.8 Hz; PCH<sub>2</sub>P), 51.3 (s; C13), 79.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.7 – 145.4 (m; Aromat), 175.3 (s; C12), 195.3 (s; C12). C11-,C14- Signale konnten nicht zugeordnet werden.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -140.8 (s), -161.9 (s), -164.6 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 15.0 (d,  $^2J(P,P)$  = 95.0 Hz), 15.7 (d,  $^2J(P,P)$  = 95.0 Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>39</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (901.8)

Ber. C 59.93, H 4.36, S 3.56;

Gef. C 59.47, H 4.54, S 3.26.

### Versuch 45:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]))] (**53**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Dimedon und Thioaldehyd-Komplex **18** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 83% bzw. 17%. Ausbeute 59 mg (0.062 mmol, 65%), gelbes Pulver, Schmp. 69 °C

#### *Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.77 (s, 3H; H15), 0.84 (s, 3H; H15), 1.08 – 1.44 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.08 (s, 2H; H13), 2.04 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.22 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.10 (s, 2H; H13), 4.39 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.46 (s, 1H; SCH), 6.89 – 7.87 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 14.2 (s; C14), 15.2 (dd,  $^2J(P,C)$  = 17.0 Hz,  $^3J(P,C)$  = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 16.0 (dd,  $^2J(P,C)$  = 17.0 Hz,  $^3J(P,C)$  = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 22.6 (s; C15), 24.08 (s; C15), 36.4 (dd,  $^1J(P,C)$  = 30.3 Hz,  $^2J(P,C)$  = 18.0 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 40.2 (m; SCH), 41.2 (dd,  $^1J(P,C)$  = 30.3 Hz,  $^2J(P,C)$  = 18.0 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 46.6 (s; C13), 51.2 (s; C13), 83.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 – 139.4 (m; Aromat), 167.5 (s; C12), 188.9 (s; C12). C11-Signal konnte nicht zugeordnet werden.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = -162.1 (s), -162.2 (s), -164.4 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 64.4(d,  $^2J(P,P)$  = 42.9 Hz), 88.2 (d,  $^2J(P,P)$  = 42.9 Hz).

#### *Diastereomer II:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.75 (s, 3H; H15), 0.83 (s, 3H; H15), 1.08 – 1.44 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.01 (s, 2H; H13), 2.04 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.22 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.10 (s, 2H; H13), 4.44 (s, 1H; SCH), 6.89 – 7.87 (m, 20H; Aromat). C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signal konnte nicht zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 14.3 (s; C14), 22.3 (s; C15), 22.6 (s; C15), 37.4 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 42.8 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 45.5 (s; C13), 49.8 (s; C13), 82.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 – 139.4 (m; Aromat), 176.8 (s; C12), 196.0 (s; C12). SCH-, beide PCH(CH<sub>3</sub>) und C11 Signale konnten nicht zugeordnet werden.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta = -162.1$  (s),  $-162.2$  (s),  $-164.4$  (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta = 71.5$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 40.9$  Hz),  $84.5$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 40.9$  Hz).

C<sub>48</sub>H<sub>45</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (944.1)

Ber. C 61.07, H 4.81, S 3.40;

Gef. C 61.53, H 5.25, S 3.59,

#### Versuch 46:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**54**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Dimedon und Thioaldehyd-Komplex **22** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 80% bzw. 20%. Ausbeute 75 mg (0.087 mmol, 55%), gelbes Pulver, Schmp. 67 °C (Zers.).

##### *Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 0.84$  (s, 3H; H15),  $0.87$  (s, 3H; H15),  $0.93 - 1.23$  (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $1.83$  (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $2.12$  (s, 2H; H13),  $2.32$  (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $2.33$  (s, 2H; H13),  $3.52$  (s, 1H; SCH),  $4.49$  (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $7.03 - 8.36$  (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 14.0$  (s; C14),  $15.5$  (dd,  $^2J(\text{P,C}) = 17.0$  Hz,  $^3J(\text{P,C}) = 4.7$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $15.6$  (dd,  $^2J(\text{P,C}) = 17.0$  Hz,  $^3J(\text{P,C}) = 4.7$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $22.6$  (s; C15),  $24.08$  (s; C15),  $35.7$  (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 30.3$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 18.1$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $40.6$  (m; SCH),  $41.6$  (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 30.3$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 18.1$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $81.2$  (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $116.0 - 148.6$  (m; Aromat),  $175.0$  (s; C12), Zweites C12, beide C13, und C11 Signale konnten nicht zugeordnet werden.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 78.6$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 40.5$  Hz),  $86.1$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 40.5$  Hz).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit vieler Pyridylmethylthiolat-Derivate ist nur eine eingeschränkte Auswertung der NMR-Daten für das Nebenisomer möglich.

##### *Diastereomer II:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 0.73$  (s, 3H; H15),  $0.84$  (s, 3H; H15),  $0.93 - 1.23$  (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $2.05$  (s, 3H; H13),  $2.12$  (s, 3H; H13),  $2.25$  (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $2.50$  (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)),  $4.16$  (s, 1H; SCH),  $4.29$  (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),  $7.03 - 8.36$  (m, 20H; Aromat).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 82.2 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 116.0 – 148.6 (m; Aromat), 174.8 (s; C12).

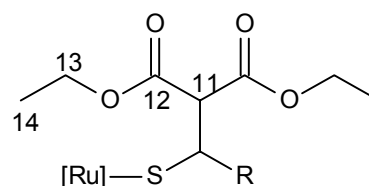
**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 69.0 (d,  $^2J(\text{P,P})$  = 40.4 Hz), 88.4 (d,  $^2J(\text{P,P})$  = 40.4 Hz).

$\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{NO}_2\text{P}_2\text{RuS}$  (854.9)

Ber. C 66.03, H 5.78, N 1.64, S 3.75;

Gef. C 65.98, H 5.51, N 1.23, S 4.23.

### 5.2.6 Nucleophile Addition von Natriummalonsäurediethylester an Thiobenzaldehyd-Komplexe



#### Versuch 47:

$[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2])]$  (**55**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **12** in Aceton. Ausbeute 76.5 mg (0.091 mmol, 75%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 79 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = 0.96 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.11 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.0 Hz, 3H; H14), 2.30 – 2.67 (m, 4H;  $\text{PCH}_2$ ), 3.25 (q,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.0 Hz, 2H; H13), 3.86 (q,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.02 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 10.8 Hz, 1H; H11), 4.44 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 10.8 Hz, 1H; SCH), 4.64 (s, 5H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.38 (m, 1H; OCHCH), 5.96 – 6.01 (m, 1H; OCHCH), 6.79 – 8.06 (m, 20H; Aromat).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = 13.9 (s; C14), 15.6 (s; C14), 23.7 (dd,  $^1J(\text{P,C})$  = 30.5 Hz,  $^2J(\text{P,C})$  = 13.2 Hz;  $\text{PCH}_2$ ), 27.6 (dd,  $^1J(\text{P,C})$  = 33.6 Hz,  $^2J(\text{P,C})$  = 12.2 Hz;  $\text{PCH}_2$ ), 41.6 (s; SCH), 58.0 (s; C11), 65.9 (s; C13), 67.8 (s; C13), 82.0 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 106.9 (s, OCHCH), 110.1 (s, OCHCH), 127.0 – 145.0 (m; Aromat), 158.4 (s; COCH), 166.2 (m; C12), 168.5 (m; C12).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = 82.2 (d,  $^2J(\text{P,P})$  = 22.8 Hz), 84.2 (d,  $^2J(\text{P,P})$  = 22.8 Hz).

$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{P}_2\text{RuS}$  (835.9)

Ber. C 61.79, H 5.31, S 3.84;

Gef. C 62.33, H 5.29, S 3.37.



**Versuch 48:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[(CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>))] (**56**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **15** in Aceton. Ausbeute 44 mg (0.044 mmol, 63%), gelbes Pulver, Schmp. 151 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.47 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8Hz, 3H; H14), 0.76 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 3H; H14), 1.39 (s, 9H; H-tBu), 1.54 - 2.49 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.52 (m, 4H; H12),

3.83 (m, 1H; SCH), 3.98 (m, 1H; H11), 4.42 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.81 - 8.50 (m, 23H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.5 (s; C14), 14.0 (s; C14), 23.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 33.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 33.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 41.5 (s; SCH), 60.2 (s; C11), 60.4 (s; C13), 61.1 (s; C13), 61.4 (s; C-tBu), 81.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 115.5 (s; C4), 122.0 (s; C1), 123.3 (s; C5), 124.0 (s; C7), 124.5 (s; C6), 127.3 - 135.8 (m; Aromat), 167.0 (s; C12), 168.6 (s; C12). NC(O)-Signal konnte nicht zugeordnet werden.

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 82.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 28.3 Hz), 84.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 28.3 Hz).

C<sub>52</sub>C<sub>55</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>RuS (985.2)

Ber. C 63.40, H 5.63, N 1.42, S 3.26;

Gef. C 62.97, H 5.33, N 1.81, S 3.11.

**Versuch 49:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**57**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **16** in Aceton. Ausbeute 72.1 mg (0.082 mmol, 71%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 66 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.41 (m, 3H; H14), 0.89 (m, 3H; H14), 1.91 - 2.63 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.54 (m, 3H; NCH<sub>3</sub>), 3.74 - 3.99 (m, 4H; H13), 4.05 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.8 Hz, 1H; H11), 4.38 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.78 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.8 Hz, 1H; SCH), 6.79 - 7.35 (m, 25H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.5 (s; C14), 14.1 (s; C14), 23.8 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 32.9 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 39.6 (m; NCH<sub>3</sub>), 56.0 (s; SCH), 59.8 (s; C13), 62.0 (s; C13), 62.7 (s;

C11), 81.6 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 109.0 (s; C4), 109.2 (s; C1), 118.4 (s; C5), 121.1 (s; C7), 122.7 (s; C6), 127.0 – 134.6 (m; Aromat), 167.4 (s; C12), 169.0 (s; C12).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 82.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 22.2 Hz), 84.4 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 22.2 Hz).

C<sub>48</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (898.9)

Ber. C 64.13, H 5.49, N 1.56, S 3.57;

Gef. C 64.55, H 5.29, N 1.73, S 3.39.

### Versuch 50:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**58**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **17** in Aceton. Ausbeute 64 mg (0.075 mmol, 54%), gelbes Pulver, Schmp. 59 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 0.84 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; H14), 1.27 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; H14), 2.07 – 2.56 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.2 Hz, 1H; SCH), 3.46 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.2 Hz, 1H; H11), 3.70 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 2H; H13), 4.19 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 2H; H13), 4.29 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.66 – 8.66 (m, 24; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 13.7 (s; C14), 14.0 (s; C14), 22.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.8 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.7 Hz; PCH<sub>2</sub>), 26.7 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 36.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 43.2 (m; SCH), 60.5 (s; C11), 62.6 (s; C13), 62.6 (s; C13), 81.0 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.2 – 150.4 (m; Aromat), 166.6 (s; C12), 168.1 (s; C12).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 81.6 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 22.6 Hz), 82.9 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 22.6 Hz).

C<sub>44</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (846.9)

Ber. C 62.40, H 5.36, N 1.65, S 3.79;

Gef. C 61.92, H 5.66, N 1.79, S 3.35.

### Versuch 51:

[CpRu((*S,S*)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**59**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **18** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II in Ausbeuten von 53% bzw. 47%.

Ausbeute 68 mg (0.71 mmol, 75%), gelbes Pulver, Schmp. 55 °C (Zers.).

*Diastereomer I:*

124

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.64 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 0.65 – 0.86 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.03 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.86 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.30 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.57 (m, 2H; H13), 3.86 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.06 (m, 1H; SCH), 4.27 (m, 1H; H11), 4.57 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.87 – 8.26 (m; Aromat). SCH und H11 Signale konnten keinem der Diastereomere eindeutig zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.5 (s; C14), 14.1 (s; C14), 14.8 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 16.1 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 34.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 26.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 37.3 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 26.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 41.4 (m; SCH), 60.4 (s; C11), 60.8 (s; C13), 60.9 (s; C13), 82.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 – 142.8 (m; Aromat), 167.1 (s; C12), 167.8 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -128.8 (s), -140.9 (s), -160.5 (s), -161.4 (s), -166.9 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 71.0 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 39.8 Hz), 88.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 39.8 Hz).

*Diastereomer II:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.65 – 0.86 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.19 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 2.03 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.59 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.57 (m, 2H; H13), 4.06 (m, 1H; SCH), 4.17 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.27 (m, 1H; H11), 4.62 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.87 – 8.26 (m, 20H; Aromat). SCH und H11 Signale konnten keinem der Diastereomere eindeutig zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.6 (s; C14), 14.4 (s; C14), 15.7 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 17.1 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 38.4 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 21.8 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 42.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 21.8 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 41.4 (m; SCH), 61.0 (s; C11), 61.1 (s; C13), 61.4 (s; C13), 84.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 – 142.8 (m; Aromat), 167.1 (s; C13), 168.3 (s; C13).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -128.0 (s), -140.0 (s), -160.6 (s), -161.0 (s), -167.0 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 64.7 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 41.6 Hz), 84.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 41.6 Hz).

C<sub>47</sub>H<sub>45</sub>F<sub>5</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (964.1)

Ber. C 58.56, H 4.71, S 3.33;

Gef. C 58.30, H 5.02, S 3.67.

**Versuch 52:**

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**60**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **19** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 58% bzw. 42%. Ausbeute 83 mg (0.096 mmol, 64%), gelbes Pulver, Schmp. 76 °C

*Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.90 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.09 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.19 – 1.41 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 2.04 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.71 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.84 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 1H; SCH), 3.96 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.29 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.47 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.54 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 1H; H11), 5.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.9 Hz, 1H; OCHCHCH), 5.85 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.7 Hz, 1H; OCHCH), 6.81– 8.21 (m, 20H; Aromat).

\* überlagertes Signal

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.8 (s; C14), 13.9 (s; C14), 15.8 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 5.6 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 16.3 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 5.6 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 37.7 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 38.0 (m; SCH), 39.5 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 60.4 (s; C11), 61.3 (s; C13), 61.5 (s; C13), 83.2 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 110.1 (s, OCHCH), 117.5 (s, OCHCHCH), 126.8 – 145.8 (m; Aromat), 158.3 (s; COCH), 166.9 (s; C12), 168.3 (s; C12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 80.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 27.5 Hz), 85.7 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 27.5 Hz).

*Diastereomer II:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.03 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.19 – 1.41 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 1.87 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.18 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.73 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 3.76 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 1H; SCH), 4.20 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 1H; H11), 4.21 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.39 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 5.63 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.2 Hz, 1H; OCHCHCH), 6.00 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.2 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.7 Hz, 1H; OCHCH), 6.77 – 8.35 (m, 20H; Aromat). \* überlagertes Signal

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 13.7 (s; C14), 14.2 (s; C14), 15.6 (m; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 16.1 (m; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 36.9 (dd,  $^1J(P,C) = 30.3$  Hz,  $^2J(P,C) = 18.9$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 39.0 (dd,  $^1J(P,C) = 30.3$  Hz,  $^2J(P,C) = 18.9$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 40.2 (m; SCH), 60.5 (s; C11), 61.3 (s; C13), 61.4 (s; C13), 83.3 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 107.0 (s, OCHCHCH), 112.4 (s, OCHCH), 126.8 – 145.6 (m; Aromat), 159.9 (s; COCH), 167.0 (s; C12), 168.1 (s; C12). \* überlagertes Signal

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 69.9 (d,  $^2J_{PP} = 38.8$  Hz), 88.4 (d,  $^2J_{PP} = 38.8$  Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>RuS (864.1)

Ber. C 62.56 , H 5.60, S 3.71;

Gef. C 62.77, H 5.81. S 3.34.

### Versuch 53:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[CH(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**61**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **22** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II in Ausbeuten von 61% bzw. 39%. Ausbeute 53 mg (0.060 mmol, 59%), gelbes Pulver, Schmp. 102 °C (Zers.).

#### *Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.62 (t,  $^3J(H,H) = 7.1$  Hz, 3H; H14), 0.74 (m, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.80 (m, 3H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 1.11 (t,  $^3J(H,H) = 7.1$  Hz, 3H; H14), 2.01 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.67 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.24 (q,  $^3J(H,H) = 7.1$  Hz, 2H; H13), 3.95 (q,  $^3J(H,H) = 7.1$  Hz, 2H; H13), 4.01 (d,  $^3J(H,H) = 10.6$  Hz, 1H; H11), 4.13 (d,  $^3J(H,H) = 10.6$  Hz, 1H; SCH), 4.24 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.57 – 8.41 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 13.7 (s; C14), 14.2 (s; C14), 15.6 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 16.2 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 30.1 (d,  $^1J(P,C) = 25.5$  Hz; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 37.5 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 41.5 (m; SCH), 60.5 (s; C11), 60.7 (s; C13), 61.0 (s; C13), 82.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.3 – 147.9 (m; Aromat), 166.2 (s; C12), 166.7 (s; C12). \*  $^2J(P,C)$ - Kopplung nicht aufgelöst.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 69.9 (d,  $^2J(P,P) = 37.3$  Hz), 87.8 (d,  $^2J(P,P) = 37.3$  Hz).

Durch Umkristallisation aus Aceton/Toluol/Pentan wird das Diastereomer II zu über 95% ausgewaschen. Es können daher nur die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten des Rohprodukts angegeben werden.

*Diastereomer II:*

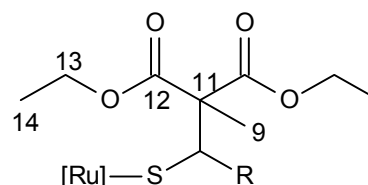
$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 80.8$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 42.7$  Hz),  $85.3$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 42.7$  Hz).

$\text{C}_{46}\text{H}_{49}\text{NO}_4\text{P}_2\text{RuS}$  (874.9)

Ber. C 63.15, H 5.64, N 1.60, S 3.66;

Gef. C 62.70, H 5.35, N 1.76, S 3.89.

### 5.2.7 Nucleophile Addition von Natriummethylmalonsäurediethylester an Thiobenzaldehyd-Komplexe



#### Versuch 54:

$[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2])]$  (**62**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **9** in Aceton.

Ausbeute 77 mg (0.081 mmol, 63%), gelbes Pulver, Schmp. 105 °C (Zers.).

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 0.73$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 9.2$  Hz, 3H; H14),  $1.07$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 9.2$  Hz, 3H; H14),  $1.71 - 2.51$  (m, 4H;  $\text{PCH}_2$ ),  $2.00$  (s, 3H; H9),  $3.64$  (q,  $^3J(\text{H,H}) = 9.2$  Hz, 2H; H13),  $3.91$  (s, 1H; SCH),  $4.29$  (q,  $^3J(\text{H,H}) = 9.2$  Hz, 2H; H13),  $4.91$  (s, 5H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $6.81 - 8.13$  (m, 20H; Aromat).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 13.6$  (s; C14),  $14.3$  (s; C14),  $17.5$  (s; C9),  $24.1$  (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 28.4$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 14.2$  Hz;  $\text{PCH}_2$ ),  $27.1$  (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 28.4$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 14.2$  Hz;  $\text{PCH}_2$ ),  $43.2$  (m; SCH),  $60.9$  (s; C12),  $61.1$  (s; C12),  $62.3$  (s; C11),  $81.4$  (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $119.4 - 145.4$  (m; Aromat),  $170.6$  (s; C12),  $171.0$  (s; C12).

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = -130.1$  (s),  $-140.5$  (s),  $-159.5$  (s),  $-161.3$  (s),  $-166.6$  (s).

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 78.8$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 24.2$  Hz),  $81.0$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 24.2$  Hz).

$\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{F}_5\text{O}_4\text{P}_2\text{RuS}$  (949.9)

Ber. C 58.16, H 4.56, S 3.38;

Gef. C 57.81, H 5.01, S 3.74.

### Versuch 55:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**63**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **10** in Aceton.

Ausbeute 97 mg (0.10 mmol, 76%), gelbes Pulver, Schmp. 124 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.71 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 3H; H14), 0.75 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.86 (s, 3H; H9), 2.34 – 2.69 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.64 – 3.69 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.15 (s, 1H; SCH), 4.34 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.80 – 8.02 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.7 (s; C14), 13.9 (s; C14), 15.8 (s; C9), 24.0 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 33.4 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 50.8 (m; SCH), 61.9 (s; C11), 62.0 (s; C13), 62.1 (s; C13), 81.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272 Hz; CF<sub>3</sub>), 123.2 – 149.5 (m; Aromat), 170.1 (s; C12), 170.9 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -61.4 (s; CF<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 82.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 22.0 Hz), 84.0 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 22.0 Hz).

C<sub>47</sub>H<sub>47</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (928.0)

Ber. C 60.83, H 5.11, S 3.45;

Gef. C 60.39, H 4.87, S 3.13.

### Versuch 56:

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m,m'*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**64**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **11** in Aceton. Ausbeute 77 mg (0.078 mmol, 71%), gelbes Pulver, Schmp. 129 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.70 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 3H; H14), 0.76 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 3H; H14), 1.75 (s, 3H; H9), 2.35 – 2.60 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.66 – 3.75 (m, 4H; H13), 4.01 (s, 1H; SCH), 4.33 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.80 – 8.34 (m, 23H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.7 (s; C14), 13.8 (s; C14), 16.4 (s; C9),

23.6 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 29.7$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 13.4$  Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.6 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 34.4$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 12.4$  Hz; PCH<sub>2</sub>), 49.7 (m; SCH), 60.7 (s; C11), 61.5 (s; C13), 61.9 (s; C13), 81.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 124.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273$  Hz; CF<sub>3</sub>), 119.7 – 146.3 (m; Aromat), 170.1 (s; C12), 170.8 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta = -61.7$  (s; CF<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta = 83.0$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 22.0$  Hz), 84.1 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 22.0$  Hz).

C<sub>48</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (995.9)

Ber. C 57.89, H 4.66, S 3.22;

Gef. C 57.51, H 4.29, S 3.67.

### Versuch 57:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (**65**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäure-diethylester und Thioaldehyd-Komplex **12** in Aceton. Ausbeute 59 mg (0.069 mmol, 76%), gelbes Pulver, Schmp. 88 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta = 1.04$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H; H14), 1.17 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H; H14), 2.28 – 3.24 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 2.39 (s, 3H; H9), 4.09 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 2H; H13), 4.10 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 2H; H13), 4.38 (s, 1H; SCH), 4.95 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.62 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 2.9$  Hz, 1H; OCHCHCH), 6.30 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 3.8$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 1.7$  Hz, 1H; OCHCHCH), 7.00 – 8.41 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta = 13.8$  (s; C14), 14.0 (s; C14), 16.7 (s; C9), 23.8 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 33.1$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 12.3$  Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.7 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 33.1$  Hz,  $^2J(\text{P,C}) = 12.3$  Hz; PCH<sub>2</sub>), 43.9 (m; SCH), 60.4 (s; C11), 61.0 (s; C13), 61.8 (s; C13), 81.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 108.2 (s; OCHCHCH), 110.1 (s; OCHCH), 129.1 – 144.4 (m; Aromat), 170.2 (s; C12), 170.8 (s; C12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta = 82.7$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 32.4$  Hz), 84.6 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 32.4$  Hz).

C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>RuS (849.9)

Ber. C 62.18, H 5.46, S 3.77;

Gef. C 61.90, H 5.41, S 3.89.



**Versuch 58:**

[CpRu(dppe)SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]] (**66**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **15** in Aceton. Ausbeute 49 mg (0.048 mmol, 69%), gelbes Pulver, Schmp. 138 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.84 - 0.90 (m, 6H; H14), 1.40 (s, 9H; H-tBu), 1.98 (s, 3H; H9), 2.48 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.73 (m, 4H; H13), 4.23 (s, 1H; SCH), 4.49 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.78 - 8.05 (m, 23H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.9 (s; C14), 13.9 (s; C14), 18.0 (s; C9), 24.5 (m; PCH<sub>2</sub>), 26.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 33.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 46.3 (s; SCH), 60.4 (s; C11), 61.0 (s; C13), 67.9 (s; C13), 81.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 82.4 (s; NC(O)), 115.3 (s; C4), 121.7 (s; C1), 123.7 (s; C5), 127.9 – 142.2 (m; Aromat), 170.4 (s; C12), 171.1 (s; C12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 84.0 (s)

C<sub>54</sub>H<sub>62</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>RuS (1016.2)

Ber. C 63.83, H 6.15, N 1.38, S 3.16;

Gef. C 64.11, H 6.04, N 1.12, S 3.63.

**Versuch 59:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]]] (**67**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **17** in Aceton. Ausbeute 53 mg (0.061 mmol, 60%), gelbes Pulver, Schmp. 104 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.76 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 0.88 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.87 (s, 3H; H9), 1.98 – 2.60 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.76 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 3.82 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.02 (s, 1H; SCH), 4.39 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.68 – 8.42 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.9 (s; C14), 14.2 (s; C14), 16.2 (s; C9), 23.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.5 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 30.5 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 13.2 Hz; PCH<sub>2</sub>), 48.5 (m; SCH), 60.6 (s; C11), 61.0 (s; C13), 61.9 (s; C13), 81.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.5 – 144.4 (m; Aromat), 170.1 (s; C12), 171.0 (s; C12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 83.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.3 Hz), 84.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 32.3 Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (861.1)

Ber. C 62.78, H 5,50, N 1.63, S 3.72;

Gef. C 63.22, H 5,81, N 1.69, S 3.63.

### Versuch 60:

[CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**68**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **23** in Aceton. Ausbeute 67 mg (0.071 mmol, 64%), gelbes Pulver, Schmp. 140 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.77 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.04 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.90 (s, 3H; H9), 3.59 (s, 1H; SCH), 3.70 – 3.81 (m, 4H; C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.24 – 4.34 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>P), 4.90 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.77 – 7.75 (m, 20H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.6 (s; C14), 14.1 (s; C14), 17.9 (s; C9), 44.2 (m; SCH), 47.6 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 20.8 Hz; PCH<sub>2</sub>P), 60.8 (s; C11), 60.9 (s; C13), 62.3 (s; C13), 79.7 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 – 139.4 (m; Aromat), 170.6 (s; C12), 170.8 (s; C12).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -129.3 (s), -138.7 (s), -160.1 (s), -162.0(s), -166.8 (s).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 98.0 Hz), 14.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 98.0 Hz).

C<sub>45</sub>H<sub>41</sub>F<sub>5</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (935.8)

Ber. C 57.75, H 4.42, S 3.43;

Gef. C 57.54, H 4.32, S 3.18.

### Versuch 61:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**69**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **18** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 71% bzw. 29%. Ausbeute 72 mg (0.73 mmol, 76%), gelbes Pulver, Schmp. 158 °C (Zers.).

*Diastereomer I:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.37 – 0.88 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.74 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.05 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.85 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.22 (s, 3H; H9), 2.30 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.68 (m, 2H; H13), 4.25 (m, 2H; H13),

4.71 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.64 – 8.40 (m, 20H; Aromat). SCH Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.6 (s; C14), 14.1 (s; C14), 15.9 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 17.4 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 17.6 (s; C9), 37.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.9 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 38.7 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 18.9 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 43.1 (m; SCH), 60.9 (s; C11), 61.2 (s; C13), 62.5 (s; C13), 82.6 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 120.7 – 143.7 (m; Aromat), 170.7 (s; C12), 171.0 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -139.6 (s), -142.8 (s), -160.9 (s), -162.5 (s), -166.0 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 71.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 33.4 Hz), 84.0 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 33.4 Hz).

*Diastereomer II:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.37 – 0.88 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.72 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 0.84 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 2.01 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.09 (s, 3H; H9), 2.20 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.63 (m, 2H; H13), 4.19 (m, 2H; H13), 4.55 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.64 – 8.40 (m; Aromat). SCH Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 11.1 (s; C14), 14.2 (s; C14), 17.1 (s; C9), 15.2 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 16.5 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 35.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 32.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 21.8 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 42.9 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 32.2 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 21.8 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 45.3 (m; SCH), 60.8 (s; C11), 61.1 (s; C13), 62.4 (s; C13), 84.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 – 142.8 (m; Aromat), 167.5 (s; C12), 170.9 (s; C12).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -139.5 (s), -142.7 (s), -160.3 (s), -161.0 (s), -162.6 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 67.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 45.9 Hz), 86.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 45.9 Hz).

C<sub>47</sub>H<sub>45</sub>F<sub>5</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (964.1)

Ber. C 58.95, H 4.84, S 3.28;

Gef. C 59.18, H 5.12, S 3.10.

**Versuch 62:**

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (**70**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **19** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu jeweils 50%. Ausbeute 85 mg (0.096 mmol, 61%), gelbes Pulver, Schmp. 64 °C (Zers.).

*Diastereomer I:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.63 – 0.90 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 0.99 (m, 3H; H14)\*, 1.32 (m, 3H; H14)\*, 1.95 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.21 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.32 (s, 3H; H9), 3.90 (m, 2H; H13)\*, 4.02 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.19 (s, 1H; SCH), 4.49 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.2 Hz, 1H; OCHCHCH), 5.95 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.2 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.7 Hz, 1H; OCHCH), 6.77– 8.35 (m; Aromat). \* überlagertes Signal

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.7 (s; C14), 14.3 (s; C14), 16.9 (s; C9), 17.2 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.1 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>))\*\*, 19.2 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.1 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>))\*\*, 38.0 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.1 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 40.2 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.1 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 42.4 (m; SCH)\*, 60.6 (s; C11), 61.0 (s; C13), 61.8 (s; C13), 83.6 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 108.5 (s; OCHCH), 110.4 (s; OCHCHCH), 126.8 – 145.6 (m; Aromat), 158.2 (s; COCH), 170.4 (s; C12), 170.8 (s; C12). \* überlagertes Signal \*\* <sup>3</sup>J(P,C) – Kopplung ist nicht aufgelöst

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 73.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 30.7 Hz), 85.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 30.7 Hz).

*Diastereomer II:*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.63 – 0.90 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>))\* , 0.99 (m, 3H; H14)\*, 1.32 (m, 3H; H14)\*, 1.59 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.18 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.18 (s, 3H; H9), 3.78 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 3.90 (m, 2H; H13)\*, 4.19 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.87 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.2 Hz, 1H; OCHCHCH), 5.85 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.2 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.7 Hz, 1H; OCHCH), 6.77– 8.35 (m; Aromat). SCH Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. \* überlagertes Signal

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.7 (s; C14), 14.2 (s; C14), 15.5 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 15.9 (s; C9), 16.5 (dd, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.2 Hz, <sup>3</sup>J(P,C) = 4.7 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 36.8 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.1 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 38.7 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 15.1 Hz; PCH(CH<sub>3</sub>)), 42.4 (m;

SCH)\*, 60.5 (s; C11), 60.8 (s; C13), 61.6 (s; C13), 81.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 107.8 (s, OCHCHCH), 110.3 (s, OCHCH), 126.8 – 145.6 (m; Aromat), 157.8 (s; COCH), 169.8 (s; C12), 170.3 (s; C12). \* überlagertes Signal

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 81.0 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 30.7 Hz), 84.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 30.7 Hz).

C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>RuS (878.1)

Ber. C 62.93, H 5.74, S 3.65;

Gef. C 62.62, H 5.76, S 3.21.

### Versuch 63:

[CpRu((S,S)-CHIRAPHOS)(SC(H)-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**71**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Methylmalonsäurediethylester und Thioaldehyd-Komplex **22** in Aceton. Dabei entstanden die Diastereomere I und II zu 57% bzw. 43%. Ausbeute 77 mg (0.086 mmol, 70%), gelbes Pulver, Schmp. 133 °C (Zers.).

#### Diastereomer I:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.95 – 1.09 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.25 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 2.10 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.14 (s, 3H; H9), 2.60 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.42 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.25 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.41 (s, 1H; SCH), 4.65 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.58 – 8.22 (m, 24H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.8 (s; C14), 14.1 (s; C14), 15.2 (s; C9), 16.2 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 17.9 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 30.9 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 34.1 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 46.1 (m; SCH), 60.7 (s; C11), 60.9 (s; C13), 61.3 (s; C13), 82.8 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.6 – 135.3 (m; Aromat), 170.0 (s; C12), 170.2 (s; C12).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 75.0 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 35.0 Hz), 84.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 35.0 Hz).

#### Diastereomer II:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.95 – 1.09 (m, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 0.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 1.19 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 3H; H14), 2.08 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 2.33 (s, 3H; H9), 2.54 (m, 1H; PCH(CH<sub>3</sub>)), 3.37 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.18 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; H13), 4.21 (s, 1H; SCH), 4.28 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.58 – 8.22 (m; Aromat).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = 13.5 (s; C14), 14.0 (s; C14), 15.5 (s; C9), 29.6 (m; PCH(CH<sub>3</sub>)), 60.6 (s; C11), 60.8 (s; C13), 61.2 (s; C13), 81.0 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.6 – 135.3 (m; Aromat), 169.8 (s; C12), 170.1 (s; C12). SCH, zweites PCH(CH<sub>3</sub>), beide PCH(CH<sub>3</sub>) Signale konnten nicht gefunden werden

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = 67.5 (d,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 45.9$  Hz), 86.8 (d,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 45.9$  Hz).

$\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{NO}_4\text{P}_2\text{RuS}$  (889.0)

Ber. C 63.50, H 5.78, N 1.58, S 3.61;

Gef. C 63.88, H 5.31, N 1.08, S 3.97.

### 5.2.8 Nucleophile Addition von Natriummalonsäuredinitril an Thiobenzaldehyd-Komplexe

#### Versuch 64:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(CN)<sub>2</sub>])] (**72**): Die Darstellung erfolgte nach Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäuredinitril und Thioaldehyd-Komplex **9** in Aceton. Ausbeute 70 mg (0.083 mmol, 67%), gelbes Pulver, Schmp. 80 °C (Zers.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = 1.77 – 2.79 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.38 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.8$  Hz, 1H; SCH), 3.53 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.8$  Hz, 1H; CH(CN)<sub>2</sub>), 4.44 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.01 – 8.32 (m, 20H; Aromat).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = 11.6 (s; CH(CN)<sub>2</sub>), 25.4 (dd,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 31.3$  Hz,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 14.1$  Hz; PCH<sub>2</sub>), 26.0 (dd,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 32.2$  Hz,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 14.1$  Hz; PCH<sub>2</sub>), 41.5 (m; SCH), 81.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 112.0 (s; CH(CN)<sub>2</sub>), 113.4 (s; CH(CN)<sub>2</sub>), 127.3 – 142.0 (m; Aromat).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = -133.3 (s), -138.0 (s), -145.0 (s), -155.2 (s), -161.9 (s).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  = 80.1 (d,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 25.9$  Hz), 81.5 (d,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 25.9$  Hz).

$\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{N}_2\text{P}_2\text{RuS}$  (841.7)

Ber. C 58.50, H 3.71, N 3.33, S 3.81;

Gef. C 58.94, H 4.01, N 3.68, S 3.67.

**Versuch 65:**

[CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(CN)<sub>2</sub>])] (**73**): Die Darstellung erfolgte nach Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von Malonsäuredinitril und Thioaldehyd-Komplex **9** in Aceton. Ausbeute 70 mg (0.083 mmol, 67%), gelbes Pulver, Schmp. 100 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 3.27 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>P), 4.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.4 Hz, 1H; SCH), 4.34 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.4 Hz, 1H; CH(CN)<sub>2</sub>), 5.02 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.81 – 7.99 (m, 20H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 12.7 (s; CH(CN)<sub>2</sub>), 43.1 (m; SCH), 46.7 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 22.0 Hz; PCH<sub>2</sub>P), 80.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 113.1 (s; CH(CN)<sub>2</sub>), 115.4 (s; CH(CN)<sub>2</sub>), 127.0 – 139.4 (m; Aromat).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -142.7 (s), -157.8 (s), -157.9 (s), -163.1 (s).

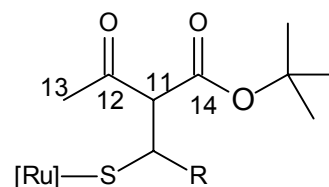
<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 13.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 95.5 Hz), 17.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 95.5 Hz).

C<sub>40</sub>H<sub>29</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS (827.7)

Ber. C 58.04, H 3.53, N 3.38, S 3.87;

Gef. C 57.58, H 3.10, N 2.71, S 3.62.

### 5.2.9 Nucleophile Addition von Natrium-*tert*-butylacetoacetat an Thiobenzaldehyd-Komplexe

**Versuch 66:**

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH<sub>3</sub>C(O)CHC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])] (**74**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von *tert*-Butylacetoacetat und Thioaldehyd-Komplex **12** in Aceton. Dabei entstand das Diastereomere I zu 100%. Ausbeute 73 mg (0.080 mmol, 71%), gelbes Pulver, Schmp. 102 °C (Zers.).

*Diastereomer I*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.18 (s, 9H; H-*t*Bu), 1.75 (s, 3H; H13), 2.46 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.41 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.4 Hz, 1H; SCH), 4.25 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.4 Hz, 1H; H11), 4.59 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.31 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.6 Hz, 1H; OCHCH), 5.94 (m, 1H; OCHCHCH), 6.87 - 7.98 (m, 24H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 23.6 (dd,  $^1J(P,C) = 30.6$  Hz,  $^2J(P,C) = 14.0$  Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.6 (m; PCH<sub>2</sub>), 27.6 (s; C13), 30.0(s; C-*t*Bu), 30.1(s; C-*t*Bu), 30.2 (s; C-*t*Bu), 38.9 (m; SCH), 70.2 (s; C11), 80.0 (s; C-*t*Bu), 81.7 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 106.7 (s; OCHCHCH), 110.2 (s; OCHCH), 127.2 -145.7 (m; Aromat), 158.2 (s; OCH), 168.2 (s; C14), 200.2 (s; C12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 81.5 (d,  $^2J(P,P) = 23.4$  Hz), 83.6 (d,  $^2J(P,P) = 23.4$  Hz)

C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>RuS (834.1)

Ber. C 63.37, H 5.56, S 3.85;

Gef. C 63.69, H 5.88, S 4.02.

### Versuch 67:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[CH<sub>3</sub>C(O)CHC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])] (**75**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 25 unter Verwendung des Natriumsalzes von *tert*-Butylacetoacetat und Thioaldehyd-Komplex **15** in Aceton. Dabei entstand das Diastereomere I zu 100%. Ausbeute 46 mg (0.046 mmol, 65%), gelbes Pulver, Schmp. 57 °C (Zers.).

#### *Diastereomer I*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 1.32 (s, 9H; H-*t*Bu), 1.46 (s, 9H; H-*t*Bu), 1.84 (s, 3H; H13), 2.46 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 3.74 (dd,  $^3J(H,H) = 11.7$  Hz, 1H; SCH), 4.39 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.62 (dd,  $^3J(H,H) = 11.7$  Hz, 1H; H11), 6.80 - 8.56 (m, 25H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 23.1 (dd,  $^1J(P,C) = 29.5$  Hz,  $^2J(P,C) = 14.3$  Hz; PCH<sub>2</sub>),

27.4 (m; PCH<sub>2</sub>)\*, 27.4 (m; C-*t*Bu)\*, 39.0 (m; SCH), 70.4 (s; C11), 79.7 (s; C-*t*Bu), 80.1 (s; C-*t*Bu), 81.5 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 115.6 (s; C4), 122.0 (s; C1), 123.4 (s; C5), 124.0 (s; C7), 124.2 (s; C6), 127.3 – 145.0 (m; Aromat), 168.5 (s; C14), 199.9 (s; C12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 81.8 (d,  $^2J(P,P) = 22.9$  Hz), 84.1 (d,  $^2J(P,P) = 22.9$  Hz).

C<sub>54</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>RuS (999.2)

Ber. C 64.91, H 6.15, N 1.40, S 3.21;

Gef. C 64.71, H 6.12, N 1.30, S 2.92.



### 5.2.10 Addition von Grignard-Reagenzien an Thioaldehyd-Komplexe

#### Versuch 68:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CHCH<sub>2</sub>])] (**76**), Allgemeine Versuchsvorschrift: Zu einer Lösung von 50.0 mg (0.083 mmol) [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)]PF<sub>6</sub> in 5 ml THF wurden bei -80 °C 1.5 Äquiv. Vinylmagnesiumchlorid in Hexan bis zum Farbwechsel von rot nach gelb zugetropft. Überschüssiges Grignardreagenz wurde mit Isopropanol zerstört. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand aus Toluol/Pentan umkristallisiert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute 41 mg (0.058 mmol, 70%), beigefarbenes Pulver, Schmp. 100 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.79 – 2.24 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.57 (m, 2H; CHCH<sub>2</sub>), 4.61 (m, 1H; SCH), 4.68 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.89 (m, 1H; CHCH<sub>2</sub>), 6.16 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.0 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H; OCHCH), 6.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.2 Hz, 1H; OCHCHCH), 6.89 – 7.25 (m, 20H; Aromat).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 25.6 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 31.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.7 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.1 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 34.8 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.8 Hz; PCH<sub>2</sub>), 37.6 (bs, SCH), 81.4 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 106.2 (s; OCHCHCH), 109.8 (s; CHCH<sub>2</sub>), 110.4 (s; OCHCH), 126.4 – 142.4 (m; Aromat), 161.5 (s; COCH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 82.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 25.1 Hz), 83.6 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 25.1 Hz).

C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>OP<sub>2</sub>RuS (703.8)

Ber. C 64.85, H 5.16, S 4.56;

Gef. C 65.01, H 5.39, S 4.92.

#### Versuch 69:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>])] (**77**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 68 unter Verwendung von 1.5 Äquiv. Allylmagnesiumchlorid in Hexan und Thioaldehyd-Komplex **12** in THF bei -80 °C. Ausbeute 43 mg (0.059 mmol, 72%), beigefarbenes Pulver, Schmp. 86 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.75 – 2.15 (m, 2H; SCHCH<sub>2</sub>), 2.30 – 2.58 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 4.51 (m, 1H; SCH), 4.60 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.71 – 4.78 (m, 2H; SCHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 5.44 – 5.55 (m, 1H; SCHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 6.13 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.0 Hz,

$^4J(\text{H,H}) = 0.8 \text{ Hz}$ , 1H; OCHCHCH), 6.18 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 3.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 1.8 \text{ Hz}$ , 1H; OCHCH), 6.88 – 7.25 (m, 20H; Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 24.9$  (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 29.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P,C}) = 14.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{PCH}_2$ ), 27.9 (dd,  $^1J(\text{P,C}) = 36.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P,C}) = 14.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{PCH}_2$ ), 43.2 (s; SCH), 46.6 (s; SCHCH<sub>2</sub>), 81.5 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 105.2 (s; OCHCHCH), 110.5 (s; OCHCH), 114.2 (s; SCHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 127.3 – 140.1 (m; Aromat), 145.5 (m; SCHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 163.5 (s; COCH).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 81.8$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 26.0 \text{ Hz}$ ), 84.0 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 26.0 \text{ Hz}$ ).

$\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{OP}_2\text{RuS}$  (717.8)

Ber. C 65.26, H 5.34, S 4.47;

Gef. C 64.88, H 5.09, S 4.25.

### Versuch 70:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>])] (**78**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 68 unter Verwendung von 1.5 Äquiv. Benzylmagnesiumbromid in Hexan und Thioaldehyd-Komplex **12** in THF bei –80 °C. Ausbeute 43 mg (0.055 mmol, 67%), beigefarbenes Pulver, Schmp. 132 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 1.76 - 2.13$  (m, 2H; SCHCH<sub>2</sub>), 2.35 – 2.66 (m, 4H;  $\text{PCH}_2$ ), 4.30 (m, 1H; SCH), 4.58 (s, 5H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.89 (m, 1H; OCHCHCH), 6.06 (m, 1H; OCHCH), 6.72 – 8.03 (m, 25H; Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 24.6$  (m;  $\text{PCH}_2$ ), 30.2 (m;  $\text{PCH}_2$ ), 44.5 (m; SCH), 48.4 (s; SCHCH<sub>2</sub>), 81.4 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 105.6 (s; OCHCHCH), 110.3 (s; OCHCH), 126.5 – 142.1 (m; Aromat), 162.6 (s; COCH).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 82.1$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 25.5 \text{ Hz}$ ), 84.0 (d,  $^2J(\text{P,P}) = 25.5 \text{ Hz}$ ).

$\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{OP}_2\text{RuS}$  (767.9)

Ber. C 67.26, H 5.25, S 4.18;

Gef. C 66.83, H 5.31, S 4.09.

### 5.2.11 Intramolekulare Cyclisierung

#### Versuch 71:

[CpRu(P[C(H)P](SC)(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] (**79**), Allgemeine Versuchsvorschrift: Zu einer Lösung von 50.0 mg (0.055 mmol) [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**23**) in 5 ml THF wurde bei Raumtemperatur 6 mg (0.055 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Binnen 15 min. verfärbte sich die Reaktionslösung von rot nach gelb. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Ausbeute 25 mg (0.034 mmol, 63%), beigefarbenes Pulver, Schmp. 78 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 3.93 (bt, <sup>2</sup>J(P,H) = 14.9 Hz, 1H; PCHP), 4.88 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.97 (m, 1H; SCH), 6.65 – 8.27 (m, 20H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 33.2 (s; SCH), 71.4 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 25.1 Hz; PCHP), 76.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 126.7 – 136.3 (m; Aromat).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -134.8 (s), -145.6 (s), -160.4 (s), -165.2 (s), -165.3 (s).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 38.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 79.8 Hz), 38.7 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 79.8 Hz).

C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>F<sub>5</sub>P<sub>2</sub>RuS (748.1)

Ber. C 57.83, H 3.37, S 4.29;

Gef. C 58.10, H 3.29, S 3.98.

#### Versuch 72:

[CpRu(P[C(H)P](SC)(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)] (**80**): Die Darstellung erfolgte nach Versuch 71 unter Verwendung von Kalium-*tert*-butylat und Thioaldehyd-Komplex **24** in THF. Ausbeute 24 mg (0.037 mol, 61%), beigefarbenes Pulver, Schmp. 72 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 3.99 (m, 1H; PCHP), 4.99 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.20 (m, 1H; SCH), 5.71 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.3 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1H; OCHCH), 5.89 – 5.97 (m, 1H; OCHCHCH), 6.59 – 7.42 (m, 20H; Aromat), (m, 1H; OCH).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 33.2 (s; SCH), 68.0 (t, <sup>1</sup>J(P,C) = 25.7 Hz; PCHP), 76.6 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 109.1 (s; OCHCHCH), 111.3 (s; OCHCH), 125.6 – 137.0 (m; Aromat), 139.4 (s; OCH), 157.6 (m; COCH).

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 36.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 75.0 Hz), 36.9 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 75.0 Hz).

C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>OP<sub>2</sub>RuS (657.7)

Ber. C 63.92, H 3.98, S 4.88;

Gef. C 64.26, H 3.90, S 5.17.

### Versuch 73:

[CpRu(P[C(H)P](SC)[(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>)] (**81**): Die Darstellung erfolgte nach Versuch 71 unter Verwendung von Kalium-*tert*-butylat und Thioaldehyd-Komplex **25** in THF. Ausbeute 24 mg (0.032 mmol, 57%), beigefarbenes Pulver, Schmp. 77 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 2.91 (s, 3H; NCH<sub>3</sub>), 4.42 (m, 1H; PCHP), 5.08 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.15 (m, 1H; SCH), 6.44 – 7.90 (m, 25H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 31.4 (s; SCH), 41.6 (s; NCH<sub>3</sub>), 76.7 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 109.5 (s; C4), 109.7 (s; C1), 118.6 (s; C5), 121.0 (s; C7), 123.0 (s; C6), 127.0 – 138.6 (m; Aromat). PCHP Signal konnte nicht detektiert werden.

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 36.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 73.5 Hz), 37.0 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 73.5 Hz).

C<sub>40</sub>H<sub>35</sub>NP<sub>2</sub>RuS (724.8)

Ber. C 66.28, H 4.87, S 4.42;

Gef. C 65.79, H 4.46, S 4.28.

### 5.2.12 Nucleophile Addition von Natriummethanolat an Thiobenzaldehyd-Komplexe

#### Versuch 74:

[CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[OCH<sub>3</sub>])] (**82**): Die Darstellung erfolgte nach Versuch 25 unter Verwendung von Natriummethanolat und Thioaldehyd-Komplex **9** in Methanol. Ausbeute 55 mg (0.081 mmol, 64%), gelbes Pulver, Schmp. 67 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.88 – 2.69 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>), 2.80 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 4.54 (s, 1H; SCH), 4.92 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.88 – 7.91 (m, 20H; Aromat).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 24.8 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.1 Hz; PCH<sub>2</sub>), 27.5 (dd, <sup>1</sup>J(P,C) = 29.3 Hz, <sup>2</sup>J(P,C) = 14.1 Hz; PCH<sub>2</sub>), 39.1 (m; SCH), 54.7 (s; OCH<sub>3</sub>), 81.9 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 125.6 – 145.4 (m; Aromat).

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -141.9 (s), -145.6 (s), -159.9 (s), -161.5 (s), -164.3 (s).

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 81.5$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 52.6$  Hz),  $83.5$  (d,  $^2J(\text{P,P}) = 52.6$  Hz).

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{F}_5\text{OP}_2\text{RuS}$  (807.7)

Ber. C 57.99, H 4.12, S 3.97;

Gef. C 58.34, H 4.50, S 4.03.

### 5.2.13 Versuche zur Addition von Lithiumorganyle

#### Versuch 75:

Addition von Lithium-3,3-dimethyl-1-butin an Thioaldehyd-Komplexe

Allgemeine Versuchsvorschrift: Eine Lösung von 53 mg (0.059 mmol)

$[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})-p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]\text{PF}_6$  (10) in 5 ml THF wurde bei  $-80$  °C mit einer stöchiometrischen Menge Lithium-3,3-dimethyl-1-butin versetzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Solvens der grünen Lösung im Vakuum entfernt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung erbrachte keinen Hinweis auf eine nucleophile Addition des eingesetzten Lithium-3,3-dimethyl-1-butin. Versuche mit den Verbindungen 12, 15, 17, 27 und 29 führten zum gleichen Ergebnis.

#### Versuch 76:

Die Umsetzung der Thioaldehydkomplexe **12**, **15**, **17**, **27** und **29** mit Lithiumethinylbenzol, 1-Phenyl-1.2-diazaallyllithium, Lithiodithian, 2-Benzothiazolyllithium, oder Benzothiazolymethylithium erfolgte wie unter Versuch 75 beschrieben. Nach Aufarbeitung wurde NMR-spektroskopisch nur die Zersetzung der eingesetzten Edukte beobachtet.

#### Versuch 77:

Die Umsetzung der Thioaldehydkomplexe **12**, **15**, **17**, **27** und **29** mit den Lithiumsalzen von Benzylmethylsulfon, Benzylsulfon, Dibenzylsulfon, Methylthiomethyl-p-tolylsulfon oder Dimethylsulfonium erfolgte wie unter Versuch 75 beschrieben. Nach Aufarbeitung wurde NMR-spektroskopisch nur die Zersetzung der eingesetzten Edukte beobachtet.

### 5.2.14 Nucleophile Addition von 1-Cyclohexenyl-1-piperidin an Thiobenzaldehyd-Komplexe

#### Versuch 78:

[CpRu(dppe)SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N]]PF<sub>6</sub> (**83**): Zu einer Lösung aus 50 mg (0.046 mmol) [CpRu(dppe)SCH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**9**) in Dichlormethan wurden bei -80 °C 100 µl 1-Cyclohexenyl-1-piperidin langsam zugetropft. Nach erfolgtem Farbumschlag von rot nach gelb wurde das Lösungsmittel eingeeengt und das Produkt mit Diethylether ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 39 mg (0.036 mmol, 51%), gelbes Pulver, Schmp. 147 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 1.15 – 2.73 (m, 18H; C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N), 3.29 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>), 3.57 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>), 4.37 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.2 Hz, 1H; SCH), 4.60 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.2 Hz, 1H; SCHCH), 4.41 (s, 5H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 28.5 (m; PCH<sub>2</sub>), 28.7 (m; PCH<sub>2</sub>), 22.4 - 27.7 (m, CH<sub>2</sub>-Enamin), 37.2 (s; SCH), 45.2 (s; SCHCH), 50.1 (s; N=C-Enamin), 54.3 (s; N(CH<sub>2</sub>)-Enamin), 54.6 (s; N(CH<sub>2</sub>)-Enamin), 80.9 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 -143.5 (Aromat).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 83.7 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.5 Hz), 84.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 23.5 Hz).

C<sub>49</sub>H<sub>50</sub>F<sub>11</sub>NP<sub>3</sub>RuS (1088.1)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

### 5.2.15 Demetallierungsreaktionen

#### Versuch 79:

CH<sub>3</sub>SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**84**), Allgemeine Versuchsvorschrift: Zu 50 mg (0.058 mmol) [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**62**) in 10 ml Aceton wurden bei 20 °C 200 µl Methyljodid zugegeben und 16 h gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigen Methyljodids erhält man neben [CpRu(dppe)] (**88**) den freien Thioether CH<sub>3</sub>SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**84**)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 0.73 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; H14), 1.07 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; H14), 1.76 (s, 3H; CH<sub>3</sub>S), 1.89 (s, 3H; H9), 3.76 (q, <sup>3</sup>J(H,H) =

7.1 Hz, 2H; H13), 3.77 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 2H; H13). SCH Signal konnte nicht zugeordnet werden

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 13.7$  (s; C14), 14.3 (s; C14), 16.1 (s;  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 18.6 (s; C9), 48.2 (s; SCH), 60.3 (s; C11), 61.5 (s; C13), 61.6 (s; C13), 169.8 (s; C12), 170.0 (s; C12).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{O}_5\text{S}$  (400.3)

### Versuch 80:

$\text{CH}_3\text{SC}(\text{H})\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$  (**85**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 79 in Aceton unter Verwendung von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2])]$  (**65**).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 0.80$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 3H; H14), 0.96 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 3H; H14), 1.93 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 2.10 (s, 3H; H9), 3.86 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 4H; H13)\*, 4.59 (s, 1H; SCH), 5.62 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 3.1$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 1.9$  Hz, 1H; OCHCHCH), 6.20 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 2.9$  Hz, 1H; OCHCHCH). \* überlagertes Signal

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 13.8$  (s; C14), 13.9 (s; C14), 16.2 (s;  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 17.7 (s; C9), 50.3 (s; SCH), 61.0 (s; C11), 61.5 (s; C13), 61.6 (s; C13), 109.4 (s; OCHCHCH), 110.3 (s; OCHCH), 169.6 (s; C12), 169.7 (s; C12).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$  (300.3)

### Versuch 81:

$\text{CH}_3\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$  (**86**)

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 79 in Aceton unter Verwendung von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2])]$  (**66**).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 0.82$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 3H; H14), 1.26 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 3H; H14), 1.39 (s, 9H; H-tBu), 1.77 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 1.93 (s, 3H; H9), 3.88 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 2H; H13), 3.91 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 2H; H13), 4.06 (s, 1H; SCH).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 13.7$  (s; C14), 14.2 (s; C14), 16.2 (s;  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 18.7 (s; C9), 27.8 (s; C-tBu), 48.3 (s; SCH), 60.3 (s; C11), 61.5 (s; C13), 61.6 (s; C13), 67.9 (s; C-tBu), 167.5 (s; C12), 170.0 (s; C12).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{S}$  (449.5)

**Versuch 82:**

$\text{CH}_3\text{SC}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$  (**87**): Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 79 in Aceton unter Verwendung von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2])]$  (**67**).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 0.86$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H; H14), 1.18 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 3H; H14), 1.93 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 2.14 (s, 3H; H9), 3.40 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 2H; H13), 4.06 (s, 1H; SCH), 4.10 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 2H; H13).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta = 13.5$  (s; C14), 14.2 (s; C14), 16.1 (s;  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 17.1 (s; C9), 46.1 (s; SCH), 59.2 (s; C11), 61.3 (s; C13), 61.9 (s; C13), 169.6 (s; C12), 170.1 (s; C12).

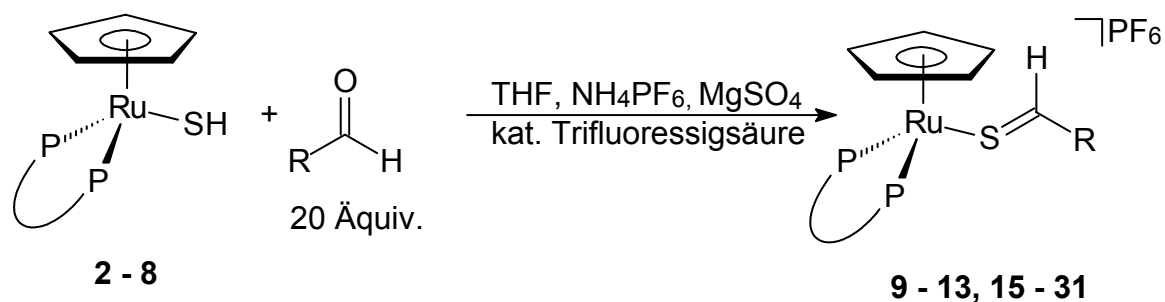
$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$  (311.3)



## 6 Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden beschreibt die Synthese neuer achiraler und chiraler kationischer Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe. Deren Darstellung ist auf verschiedenen Syntheserouten möglich. Eine sehr erfolgreiche Strategie ist die Umsetzung der Hydrogensulfid-Komplexe **2 – 8** mit verschiedenen aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden in Anwesenheit von Trifluoressigsäure zu den entsprechenden Thioaldehyd-Komplexen **9 – 31**.

Gleichung 62:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NH
Phosphan P∩P	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppe/dmpe	dppe/dmpe	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppe
Komplex	<b>9, 23, 18</b>	<b>10, 30</b>	<b>11, 31</b>	<b>12, 24, 19</b>	<b>13</b>
Rest	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)O- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
Phosphan P∩P	dppe ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppe ( <i>S,S</i> )- CHIRAPHOS	dppm	dppf, dppa, 2 PPh <sub>3</sub>
Komplex	<b>15, 20</b>	<b>16, 21, 25</b>	<b>17, 22</b>	<b>26</b>	<b>27, 28, 29</b>

Dabei greift im ersten Schritt der Schwefel der Hydrogensulfid-Komplexe nucleophil an der säureaktivierten Carbonylfunktion der Aldehyde an. Durch Wasserabspaltung kommt es anschließend zur Bildung der C=S-Doppelbindung. Vom Hydrogensulfid-Komplex **4** konnte die Struktur bestimmt werden (siehe Abbildung 18).

Die Übertragung dieses Syntheseweges gelingt auch auf Komplexe mit (*S,S*)-CHIRAPHOS als chiralen Chelatphosphan-Liganden. Die sehr farbigen Komplexe **9 - 13, 15 - 31** können nach Aufreinigung nahezu quantitativ isoliert werden.

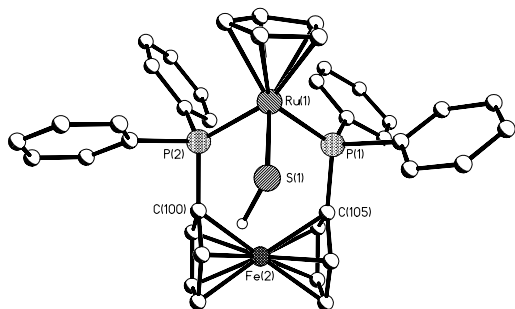


Abbildung 18: Struktur von [CpRu(dppf)SH] (**4**)

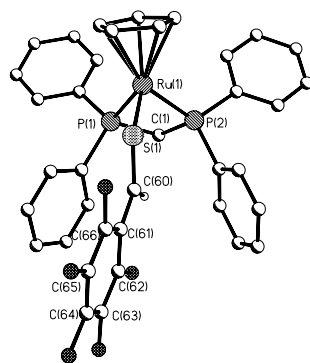


Abbildung 19: Struktur des Kations von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**23**)

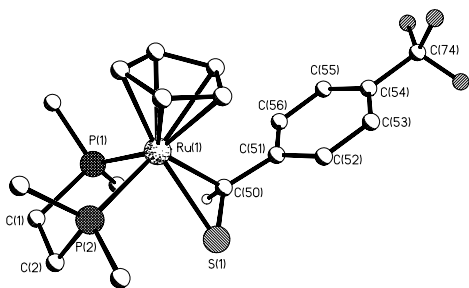


Abbildung 20: Struktur des Kations von [CpRu(dmpe)(η<sup>2</sup>-SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]BPh<sub>4</sub> (**30**)

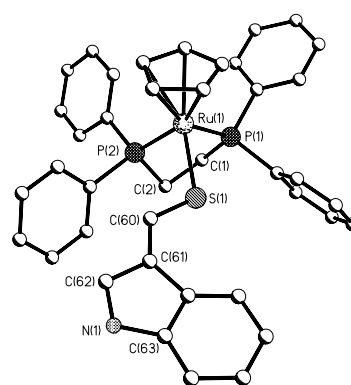


Abbildung 21: Struktur des Kations von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)]PF<sub>6</sub> (**13**)

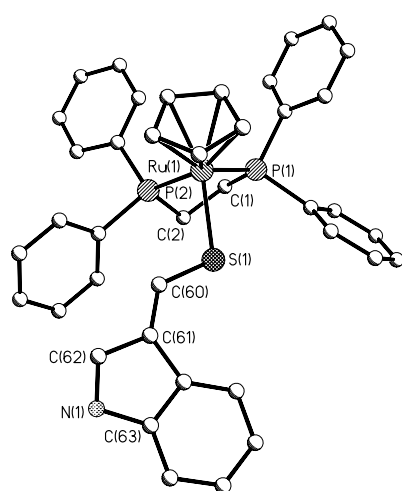


Abbildung 22: Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N)] (**14**)

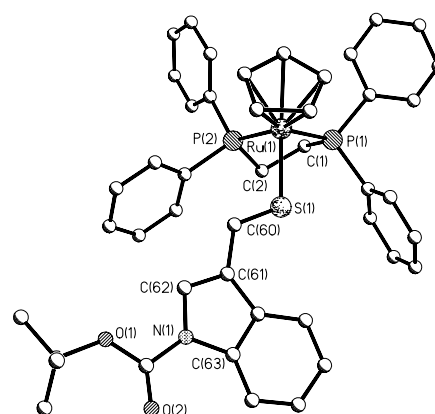
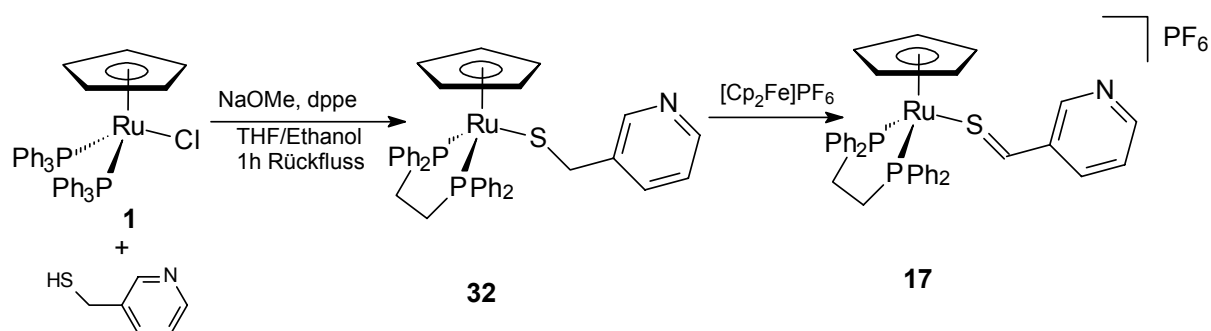


Abbildung 23: Struktur des Kations von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**15**)

Von den Thioaldehyd-Komplexen **13**, **14**, **15**, **23** und **30** konnten für Diffraktometermessungen geeignete Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 19 - 23). Wie erwartet variieren die C=S-Bindungslängen und der Ru-S-C-Bindungswinkel deutlich in Abhängigkeit von der  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -Koordinationsweise. Dabei sind in den  $\eta^1$ -Komplexen **13**, **14**, **15**, **23** die C=S-Bindungslängen deutlich kürzer als bei dem in  $\eta^2$ -Koordinationsweise vorliegenden dmpe-Komplex **30**.

Ausgehend vom Thiolat-Komplex **32** kann der kationische Thioaldehyd-Komplex **17** auch durch Hydridabstaktion erhalten werden. Vom Thiolat-Komplex **32** konnten für Diffraktometermessungen geeignete Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 24).

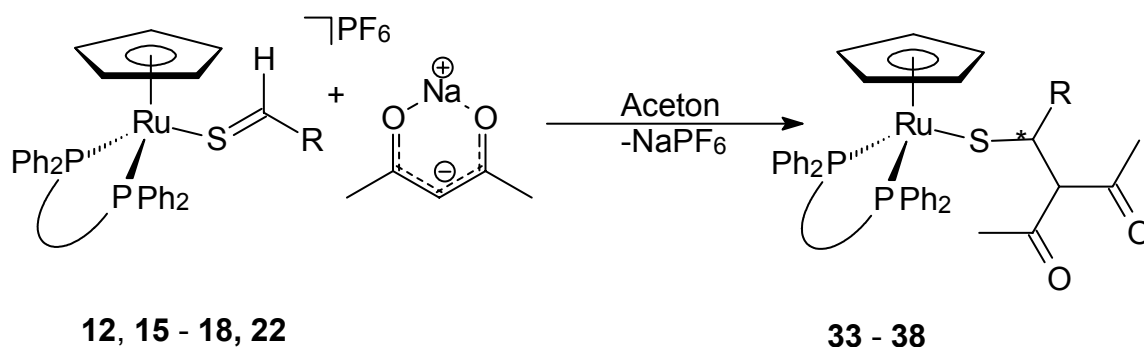
Gleichung 63:



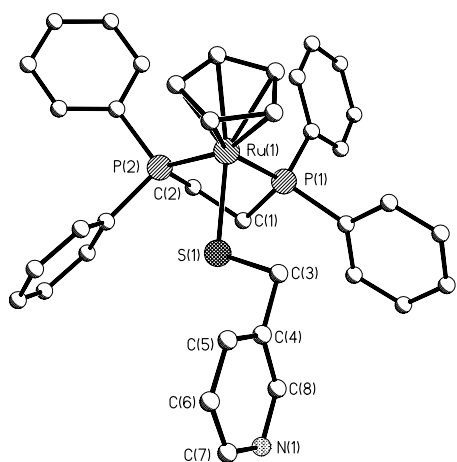
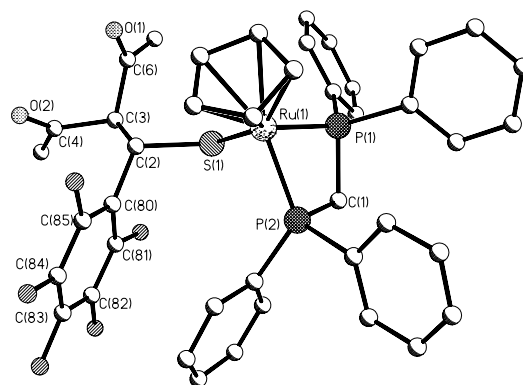
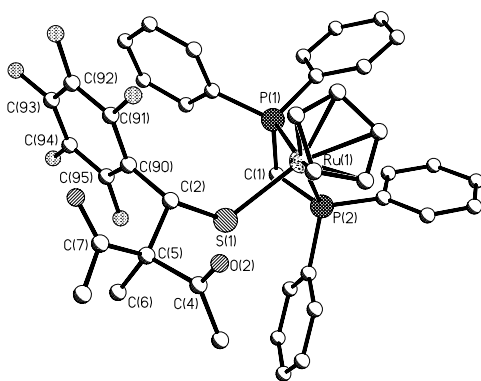
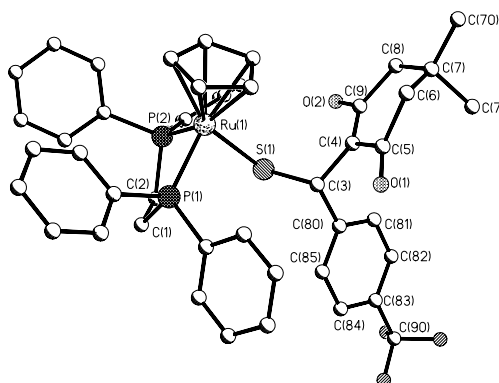
Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese hochfunktionalisierter Thiolat-Komplexe durch Addition unterschiedlicher Nucleophile. Die kationischen Thioaldehyd-Komplexe sind in der Lage, C-Nucleophile an die C=S-Funktion zu addieren. Die Additionen der Enolate verschiedener 1,3-Dicarbonylverbindungen verlaufen dabei ausschließlich carbophil.

Die Addition der symmetrischen Enolate von Acetylaceton und Methylacetylaceton an die achiralen Thioaldehyd-Komplexe **9**, **13**, **15**, **18**, **22** und **23** verlaufen glatt und in guten Ausbeuten. Diastereoselektive C,C-Verknüpfungsreaktionen, die auf eine  $\pi$ -faciale selektive Addition am Thioaldehyd-Liganden zurückzuführen sind, können an (S,S)-CHIRAPHOS-Thioaldehyd-Komplexen **18** und **22** durchgeführt werden.

Gleichung 64:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Phosphan P∩P	(S,S)-CHIRAPHOS	dppe	dppe
Komplex	<b>18, 37</b>	<b>12, 33</b>	<b>15, 34</b>
Rest	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	
Phosphan P∩P	dppe	dppe/(S,S)-CHIRAPHOS	
Komplex	<b>16, 35</b>	<b>17, 22, 36, 38</b>	

Abbildung 24: Struktur von [CpRu(dppe)(SCH<sub>2</sub>-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)] (**32**)Abbildung 25: Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**89**)Abbildung 26: Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**45**)Abbildung 27: Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C(H)C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>])] (**49**)

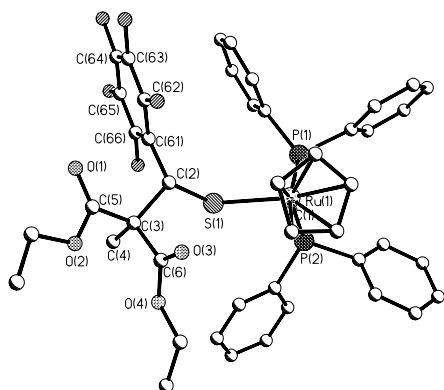


Abbildung 28: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2])\text{PF}_6$  (**68**)

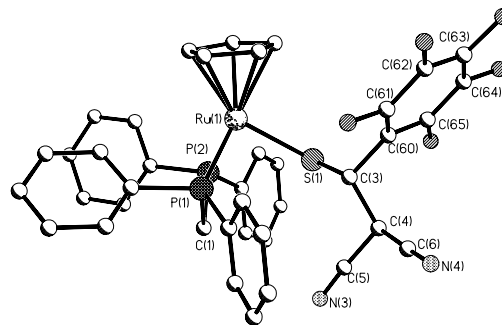
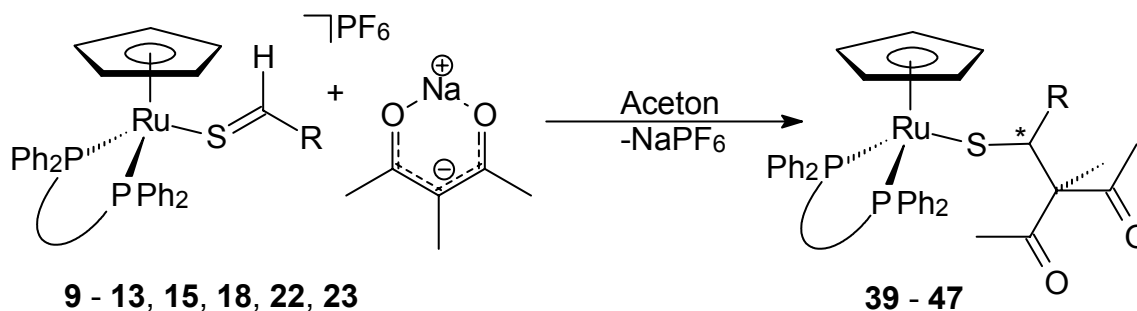


Abbildung 29: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{H})(\text{CN})_2])\text{PF}_6$  (**73**)

Gleichung 65:



Rest	$\text{C}_6\text{F}_5$	$p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$m,m'\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$
Phosphan $\text{P}\cap\text{P}$	dppe/dppm/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe	dppe
Komplex	<b>9, 18, 23, 39, 45, 46</b>	<b>10, 40</b>	<b>11, 41</b>
Rest	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$
Phosphan $\text{P}\cap\text{P}$	Dppe	dppe	dppe/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS
Komplex	<b>12, 42</b>	<b>15, 43</b>	<b>17, 22, 44, 47</b>

Die absolute Konfiguration der entstandenen Produkte konnte nicht ermittelt werden. Die erhaltenen mäßigen Diastereoselektivitäten sind in Tabelle 46 zusammengefasst. Anhand einiger exemplarischer Versuchsreihen konnte kein Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf die dr-Werte festgestellt werden. Versuche, die Komplexe **19** – **21** zur Reaktion zu bringen, waren nicht erfolgreich.

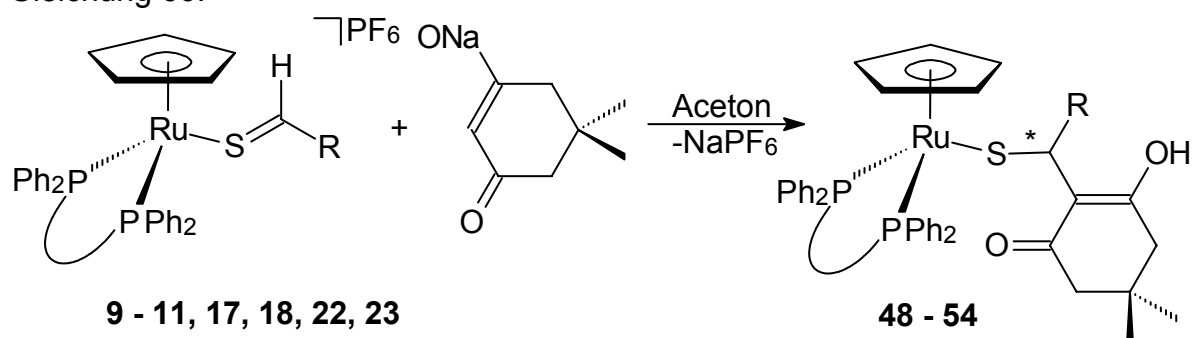
Tabelle 46: Diastereoselektivitäten der nucleophilen Addition der Enolate von Acetylaceton und Methylacetylaceton

Komplex	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>46</b>	<b>47</b>
dr-Werte	53/47	55/45	66/34	68/32

Von den Thiolat-Komplexen **45** und **89** konnten für Diffraktometermessungen geeignete Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 25 und 26).

Durch Addition von Natriumdimedonat an die Thioaldehyd-Komplexe **9** – **11**, **17** und **23** werden die entsprechenden Thiolatkomplexe **48** – **52** in guten Ausbeuten erhalten.

Gleichung 66:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Phosphan P∩P	dppe/dppm/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe	dppe	dppe/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS
Komplex	<b>9, 18, 23, 48, 52, 53</b>	<b>10, 49</b>	<b>11, 50</b>	<b>17, 22, 51, 54</b>

Die von Verbindung **49** angefertigte Röntgenstrukturbestimmung belegt die NMR-spektroskopisch gemachte Beobachtung, dass eine der beiden Carbonylfunktionen am Dimedonatrest in der Enolform vorliegt (siehe Abbildung 27).

Mit signifikant höheren *dr*-Werten kann das sterisch anspruchsvollere Dimedonatani- on an die C=S-Funktion der Komplexe **18** und **22** addiert werden. Es liegt nahe, die deutlich herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit und die erhöhte Diastereoselektivität der Wechselwirkung von räumlichem Anspruch des Nucleophils und chiraler Ta- sche am Thioaldehyd-Komplex zuzuschreiben.

Tabelle 47: Diastereoselektivitäten der nucleophilen Addition des Enolats von Dimedon

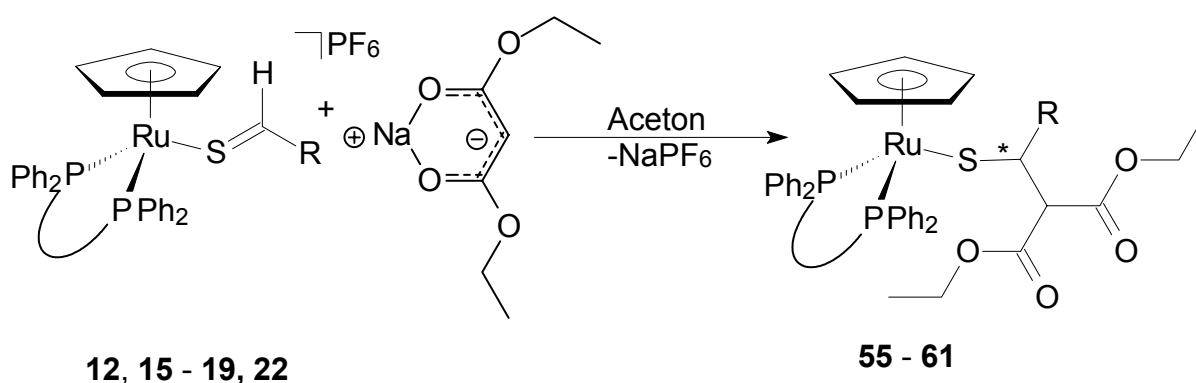
Komplex	<b>37</b>	<b>38</b>
<i>dr</i> -Werte	83/17	80/20

Ausgehend von den Komplexen **9 - 12**, **15 - 17** und den Natriumenolaten von Malonsäurediethylester und Methmalonsäurediethylester können die Ruthenium-Thiolat-Komplexe **55 - 58** und **62 - 68** als stabile gelbe Kristallpulver isoliert werden.

Von Verbindung **68** konnten für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 28).

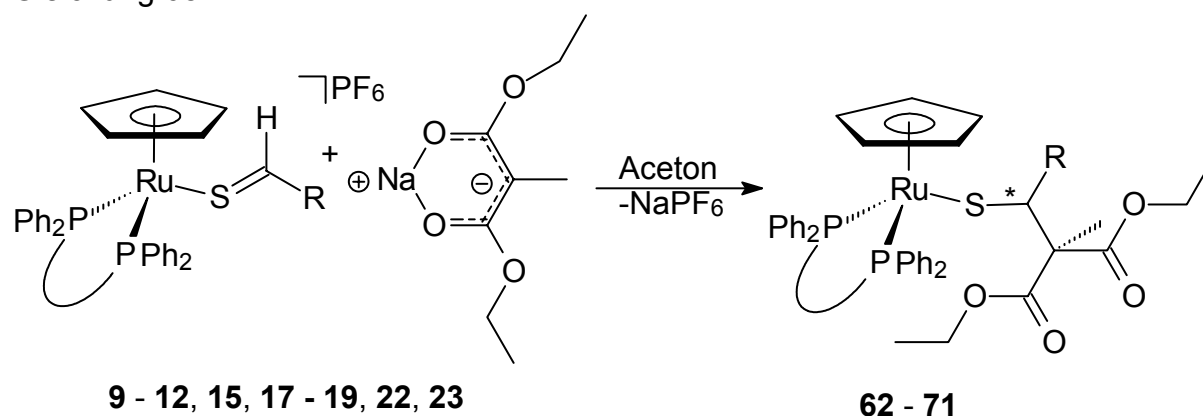
Wie bei den Addukten der 1,3-Diketone beobachtet, ist der Angriff der Carbanionen von Malonsäurediethylester und Methmalonsäurediethylester auf die Thioaldehyd-Komplexe **18** und **22** nur wenig Seiten-differenzierend. Die prozentuale Verteilung der einzelnen Diastereomere ist in Tabelle 48 zusammengefasst. Gänzlich ohne Ergebnis blieben die Versuche, die Komplexe **19 - 21** zur Reaktion zu bringen.

Gleichung 67:



Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Phosphan P∩ P	(S,S)-CHIRAPHOS	dppe/(S,S)-CHIRAPHOS	dppe
Komplex	<b>18, 59</b>	<b>12, 19, 55, 60</b>	<b>15, 56</b>
Rest	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	
Phosphan P∩ P	dppe	dppe/(S,S)-CHIRAPHOS	
Komplex	<b>16, 57</b>	<b>17, 22, 58, 60</b>	

Gleichung 68:



9 - 12, 15, 17 - 19, 22, 23

62 - 71

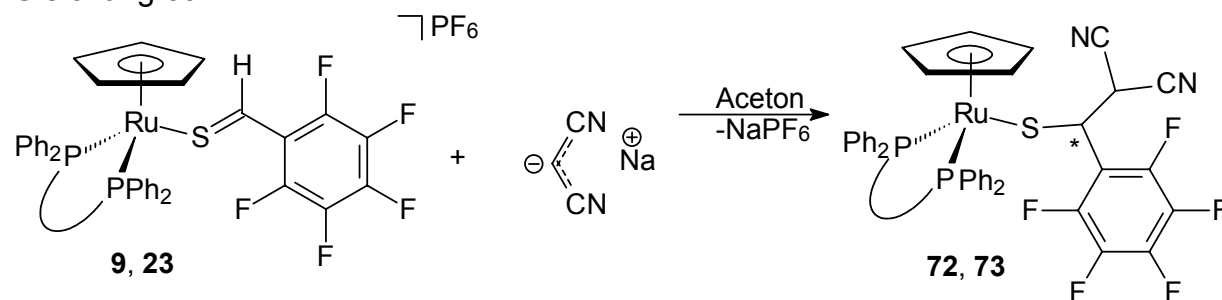
Rest	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Phosphan P∩P	dppe/dppm/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe	dppe
Komplex	<b>9, 18, 23, 62, 68, 69</b>	<b>10, 63</b>	<b>11, 64</b>
Rest	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Phosphan P∩P	dppe/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe	dppe/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS
Komplex	<b>12, 19, 65, 70</b>	<b>15, 66</b>	<b>17, 22, 67, 71</b>

Tabelle 48: Diastereoselektivitäten der nucleophilen Addition der Enolate von Malonsäurediethylester und Methylmalonsäurediethylester

Komplex	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>61</b>	<b>69</b>	<b>70</b>	<b>71</b>
dr-Werte	53/47	58/42	61/39	71/29	50/50	57/43

Die in Gleichung 69 beschriebene Umsetzung der Thioaldehyd-Komplexe **9**, **12**, **15** und **23** mit dem Natriumsalz von Malonsäuredinitril war nur mit den Komplexen **9** und **23** erfolgreich. Abbildung 29 zeigt als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse den Thioaldehyd-Komplex [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(CN)<sub>2</sub>])] (**73**).

Gleichung 69:

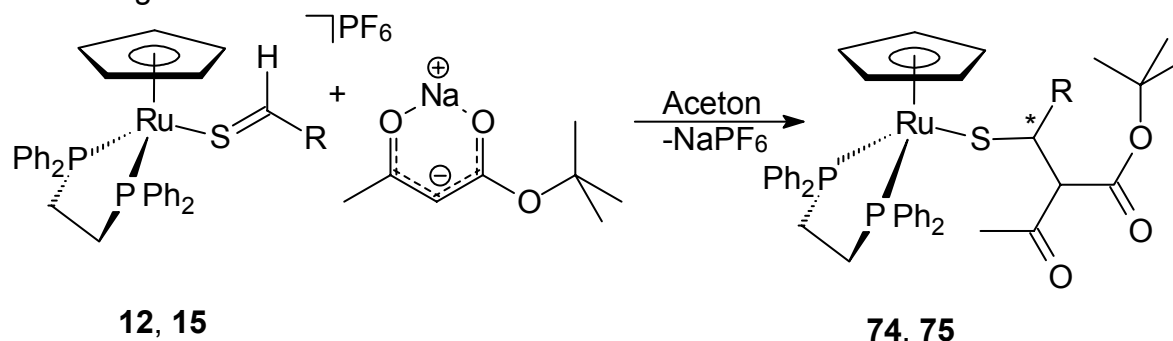


P∩P	dppe	dppm
Komplex	<b>9, 72</b>	<b>23, 73</b>



Die Addition von *tert*-Butylacetoacetat liefert aufgrund des prochiralen Thioaldehyd-Liganden und des prochiralen  $\alpha$ -Kohlenstoffs am Esterenolat jeweils zwei diastereomere Enantiomerenpaare. Der Diastereomerenüberschuss beträgt nahezu 100%.

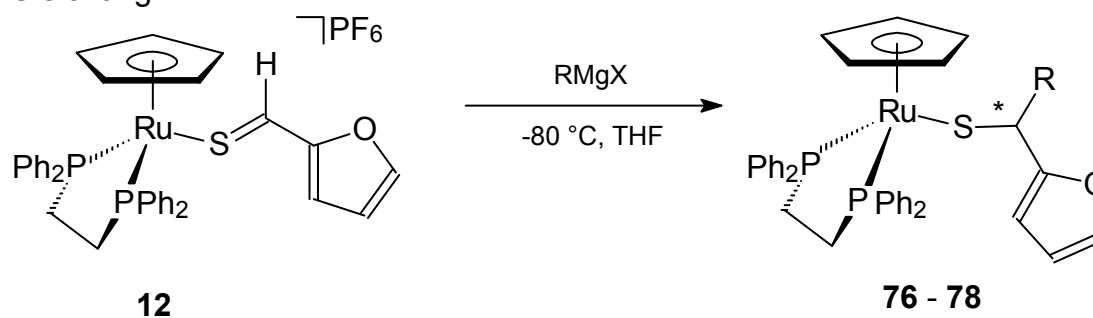
Gleichung 70:



Rest	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Komplex	<b>12, 74</b>	<b>15, 75</b>

Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, neigen Thiobenzaldehyd-Komplexe sehr zu unkontrollierten Redoxreaktionen wenn sie mit Vinyl-, Allyl-, und Benzylgrignard-Verbindungen umgesetzt werden. Im Gegensatz dazu liefern die Reaktionen des heteroaromatischen Thioaldehyd-Komplexes **12** mit Grignardreagentien ausgezeichnete Ergebnisse. Die Thiolat-Komplexe **75** - **78** können in guten Ausbeuten als stabile gelbe Kristallpulver isoliert werden.

Gleichung 71:

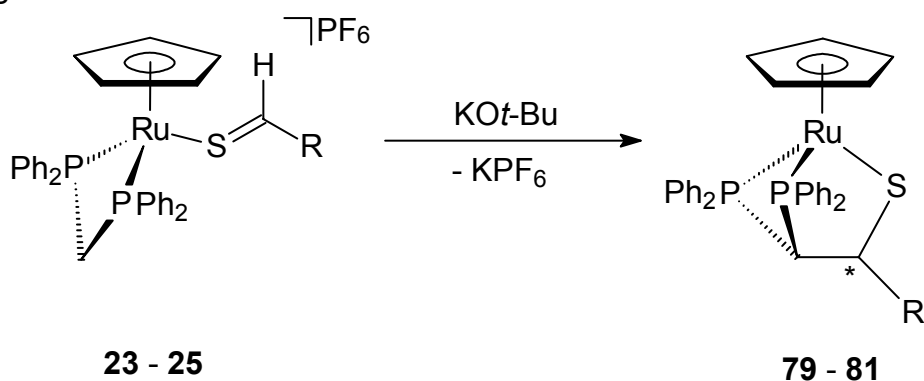


Rest	CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Komplex	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>

Von Verbindung **78** konnten für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 30). Bei der analogen Umsetzung der Komplexe **15**, **16** und **17** finden sich neben einer Vielzahl von nicht identifizierbaren Nebenprodukten keine Hinweise auf eine erfolgreiche Addition der Grignardreagentien.

Eine mögliche Erklärung für die bei der Umsetzung mit sehr basischen Nucleophilen auftretenden Probleme liefert die Arbeit von M. Bruce. Der Versuch, an den Vinyliden-Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{C}=\text{CMePh})]^+$  Alkoholate oder Methyllithium zu addieren, führte zu einem überraschenden Ergebnis. Anstelle der Addition an den Vinyliden-Liganden wurde das Chelatphosphan vom Nucleophil deprotoniert. Dieses griff nun selbst intramolekular die elektrophile Position am Vinyliden-Liganden unter Ringschluss an. Es wurde daher versucht, diesen Reaktionsverlauf auch auf Thioaldehyd-Komplexe mit Chelatphosphanen zu übertragen. Um die Anzahl möglicher Produkte auf ein Minimum zu reduzieren, wurde die Testreaktion auf die dppm-Thioaldehyd-Komplexen **23** – **26** eingeschränkt.

Gleichung 72:



Rest	$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NCH}_3$
Komplex	<b>23, 79</b>	<b>24, 80</b>	<b>25, 81</b>

Die nach Aufreinigung erhaltenen Komplexe **79** - **81** sind die ersten Beispiele für chirale P,P,S-Scorpionate. Bemerkenswert ist ihre extrem hohe thermische und chemische Stabilität. Abbildung 31 zeigt als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse den Komplex  $[\text{CpRu}(\text{P}[\underline{\text{C}}\text{HP}](\underline{\text{S}}\text{C})(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5)]$  (**79**).

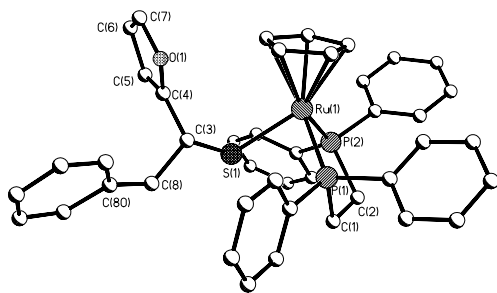


Abbildung 30: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5])]$  (**78**)

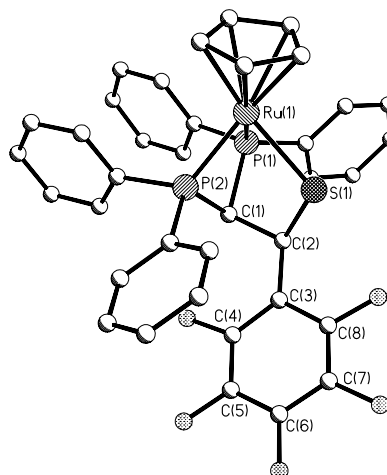


Abbildung 31: Struktur von  $[\text{CpRu}(\text{P}[\text{CHP}](\text{SC})(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5)]$  (**79**)

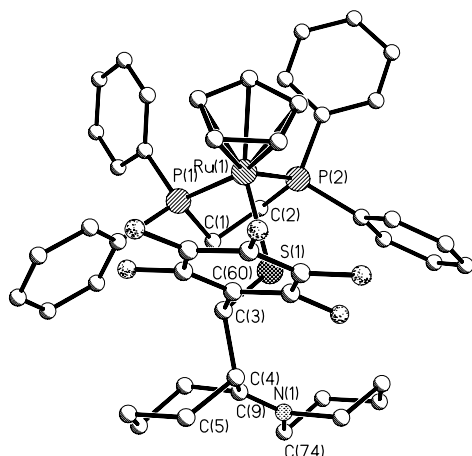


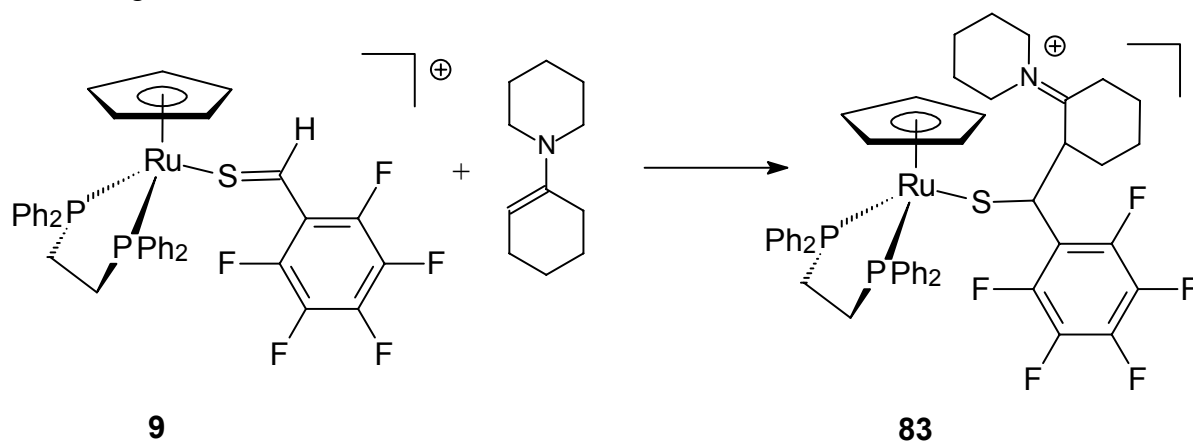
Abbildung 32: Struktur des Kations von  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}])]\text{PF}_6$  (**83**)

Gänzlich ohne Ergebnis blieben die Versuche an die Komplexe **9**, **12**, **15** und **17** verschiedene Lithiumorganyle wie Lithium-3,3-dimethyl-1-butin, Lithiumethinylbenzol, 2-Benzothiazollithium, Benzothiazolmethylithium, 1-Phenyl-1.2-diazaallyllithium und Lithiumdithian zu addieren. Auch die Verwendung der Komplexe **27** und **29**, bei denen eine intramolekulare Cyclisierung als Nebenreaktion zumindest ausgeschlossen werden kann, erbrachte keinen Hinweis auf eine carbophile Addition.

Gleiches gilt für die Umsetzung der Komplexe **9**, **12**, **15**, **17**, **27** und **29** mit den CH-aciden Sulfonderivaten Benzylmethylsulfon, Dibenzylsulfon und Methylthiomethyl-p-tolylsulfon.

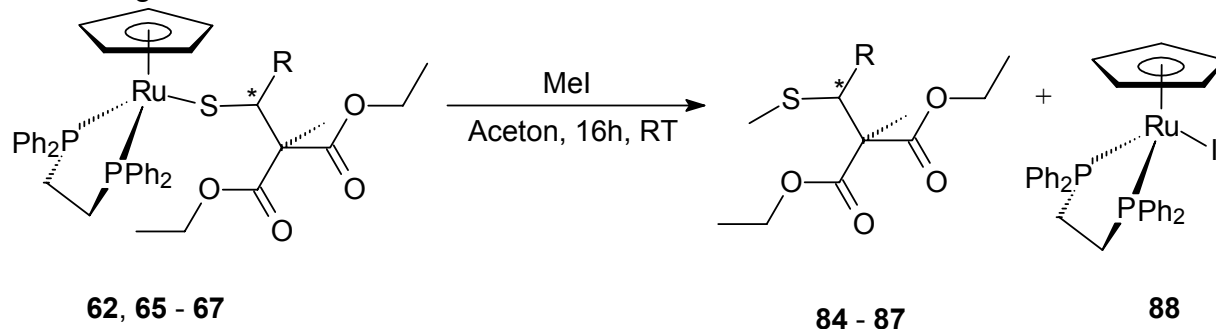
Dagegen reagiert der Thioaldehyd-Komplex **9** rasch und vollständig mit 1-Cyclohexenyl-1piperidin zu dem kationischen Thiolat-Komplex **83**. Versuche den Piperidinrest zu hydrolysieren, schlugen allerdings fehl. Da die C-C-Verknüpfung offenbar mit hoher Diastereoselektivität verläuft, findet sich nur ein diastereomeres Enantiomerenpaar. Abbildung 32 zeigt als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse den Komplex  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}])]\text{PF}_6$  (**83**).

Gleichung 73:



Schließlich sollten an den in Gleichung 68 beschriebenen Thiolat-Komplexen **62**, **65** - **67** die organische Komponente durch Alkylierung des Thiolat-Liganden abgespalten werden. Methylierung und Abspaltung laufen dabei als Eintopf-Reaktion ab.

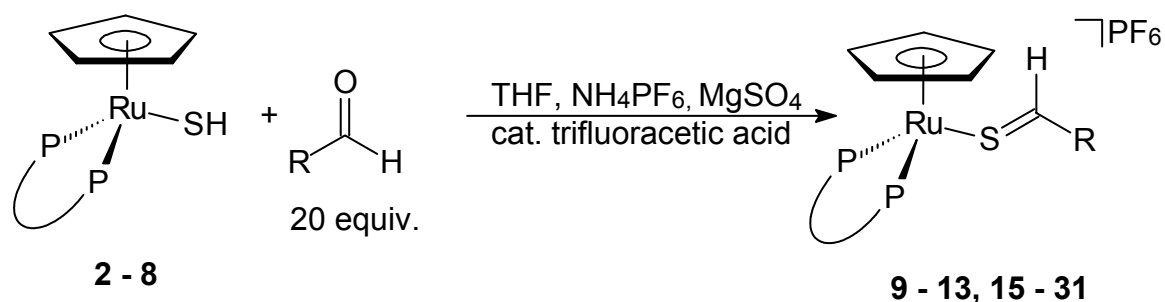
Gleichung 74:



Rest	$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$
Komplex	<b>62</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>
Thioether	<b>84</b>	<b>85</b>	<b>86</b>	<b>87</b>

## 6 Summary

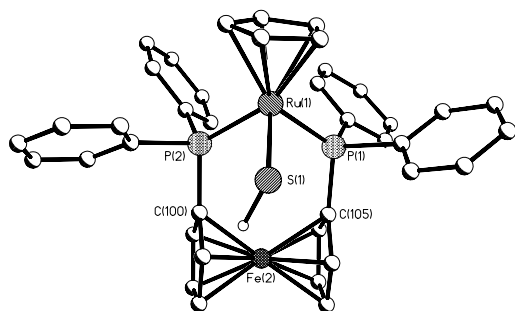
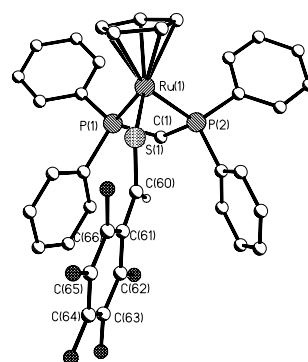
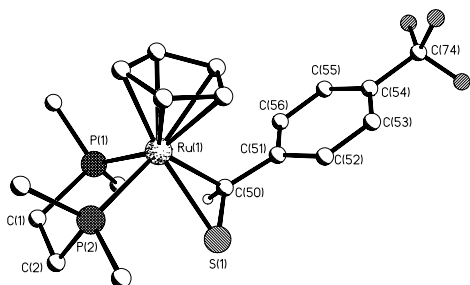
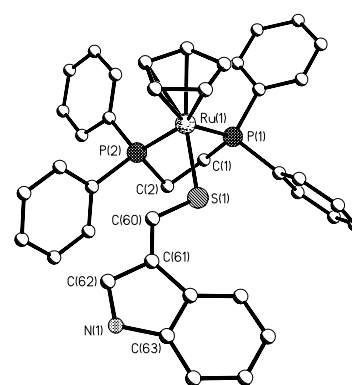
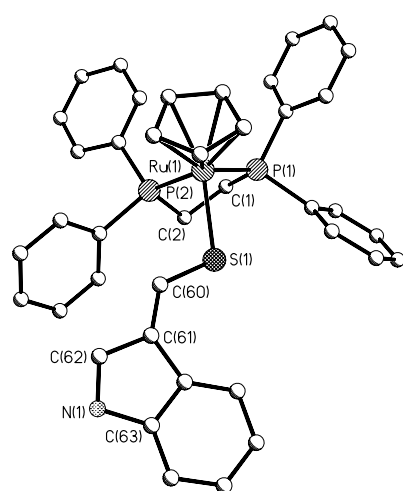
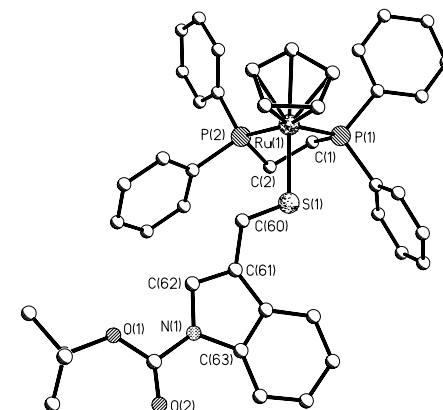
The first part of the present work deals with the synthesis of new achiral and chiral cationic ruthenium-thioaldehyde complexes. The synthesis could be carried out by two principally different routes. An successful strategy is the reaction of the hydrogen-sulfido complexes **2** – **8** with various aromatic and heteroaromatic aldehydes in the presence of trifluoroacetic acid, to give the corresponding thioaldehyde complexes **9** – **31**. Equation 62:



R	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NH
Ligand P∩P	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe/dmpe	dppe/dmpe	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe
Complex	<b>9, 23, 18</b>	<b>10, 30</b>	<b>11, 31</b>	<b>12, 24, 19</b>	<b>13</b>
R	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
Ligand P∩P	dppe ( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe/dppm ( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe ( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppm	dppf, dppa, 2 PPh <sub>3</sub>
Complex	<b>15, 20</b>	<b>16, 21, 25</b>	<b>17, 22</b>	<b>26</b>	<b>27, 28, 29</b>

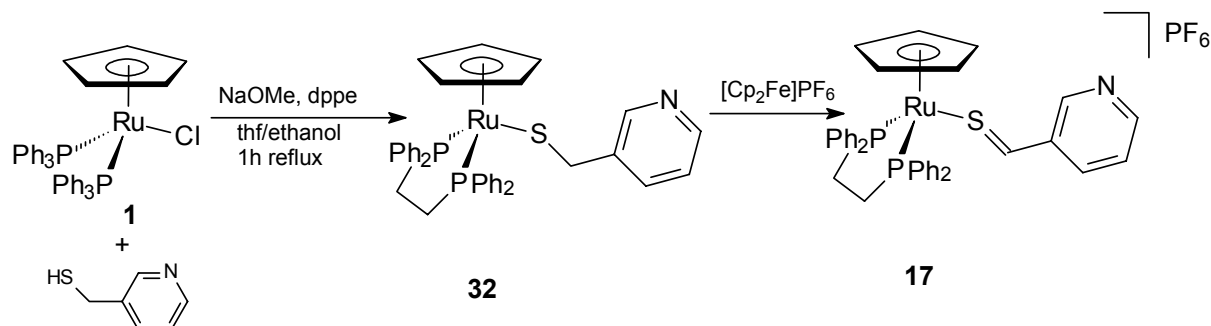
In the first step, the sulphur of the hydrogen-sulfido complex is undergoing a nucleophilic attack at the acid-activated carbonyl group of the aldehydes. Subsequently the C=S-double bond is formed via condensation. An X-ray structure determination of complex **4** is shown in figure 18. This synthetic method is successfully applied to complexes with (*S,S*)-CHIRAPHOS as a bidentate ligand. The intensively coloured complexes **9** - **13**, **15** - **31** could be isolated in almost quantitative yield.

The complexes **13**, **14**, **15**, **23** and **30** gave suitable crystals for X-ray structure determination (see figure 19 - 23). As expected, the C=E distance and the Ru-S-C angle vary considerably depending on the  $\eta^1$ - or  $\eta^2$ -bonding mode. In the  $\eta^1$ -complexes **13**, **14**, **15**, **23** the C=E distance is significantly shorter than in the  $\eta^2$ -coordinated dmpe complex **30**.

Figure 18: Structure of [CpRu(dppf)SH] (**4**)Figure 19: Structure of the cation of [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**23**)Figure 20: Structure of the cation of [CpRu(dmpe)(η<sup>2</sup>-SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]BPh<sub>4</sub> (**30**)Figure 21: Structure of the cation of [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)]PF<sub>6</sub> (**13**)Figure 22: Structure of [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N)] (**14**)Figure 23: Structure of the cation of [CpRu(dppe)(SC(H)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**15**)

Starting with thiolate complex **32**, it is also possible to synthesize the cationic thioaldehyde complex **17** via hydride abstraction. The thiolate complex **32** gave suitable crystals for X-ray structure determination (see figure 24).

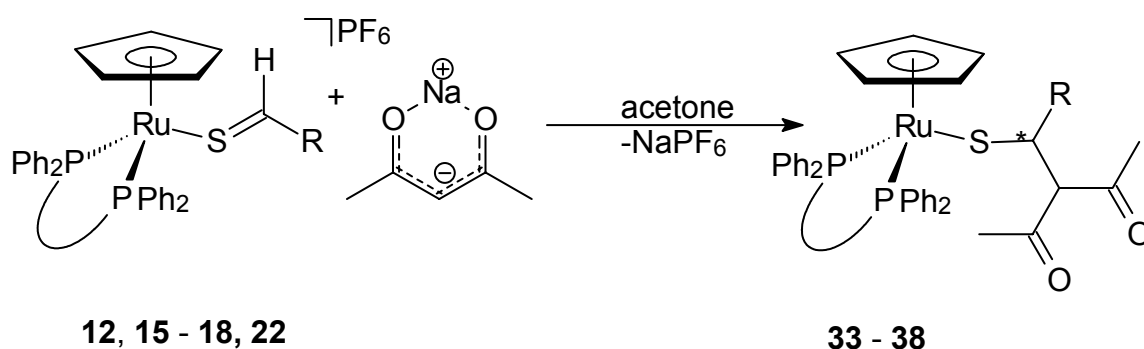
Equation 63:



The second part of this work deals with the synthetic approach to highly functionalized thiolate complexes via addition of various nucleophiles. It was found that cationic thioaldehyde complexes readily add anionic carbon nucleophiles to the carbon atom of the C=S-moiety.

Deprotonated acetylacetonate and methylacetylacetonate add cleanly and in high yields to the achiral thioaldehyde complexes **9**, **13**, **15**, **18**, **22** and **23**. A diastereoselective formation of new C-C-bonds was obtained with the (*S,S*)-CHIRAPHOS-thioaldehyde complexes **18** and **22**

Equation 64:



R	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Ligand P∩P	( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe	dppe
Complex	<b>18, 37</b>	<b>12, 33</b>	<b>15, 34</b>
R	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	
Ligand P∩P	dppe	dppe/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	
Complex	<b>16, 35</b>	<b>17, 22, 36, 38</b>	

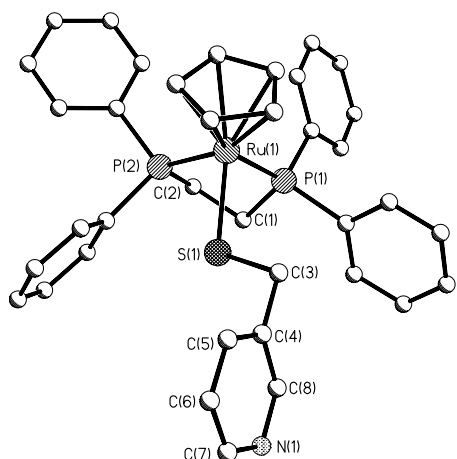


Figure 24: Structure of  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SCH}_2\text{-}m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$  (**32**)

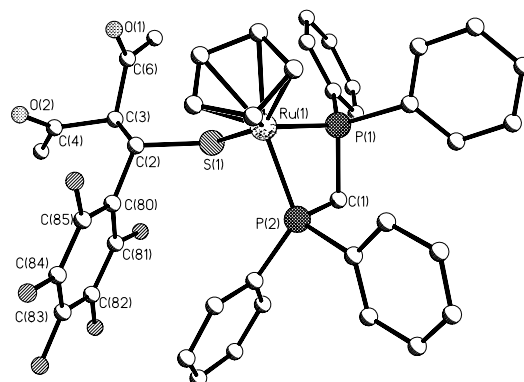


Figure 25: Structure of  $[\text{CpRu}(\text{dpmp})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])]$  (**89**)

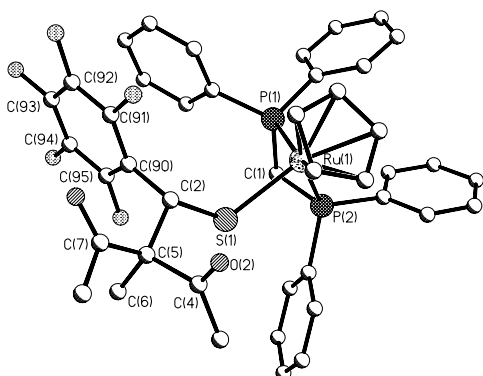


Figure 26: Structure of  $[\text{CpRu}(\text{dpmp})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2])]$  (**45**)

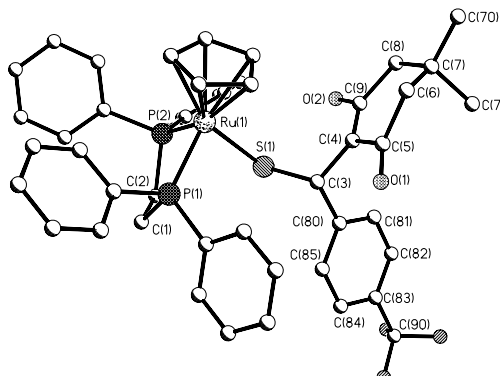


Figure 27: Structure of  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})\text{-}p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{H})\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2])]$  (**49**)

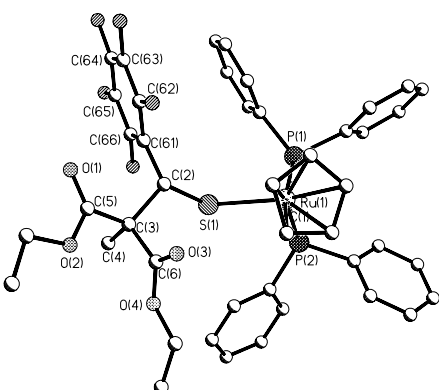


Figure 28: Structure of  $[\text{CpRu}(\text{dpmp})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2])]\text{PF}_6$  (**68**)

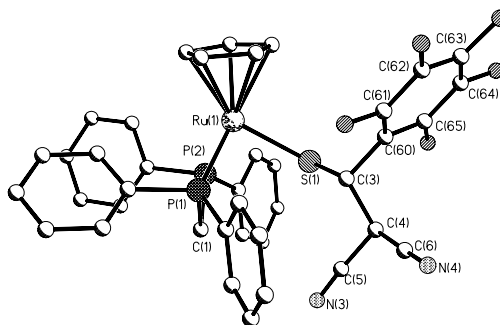
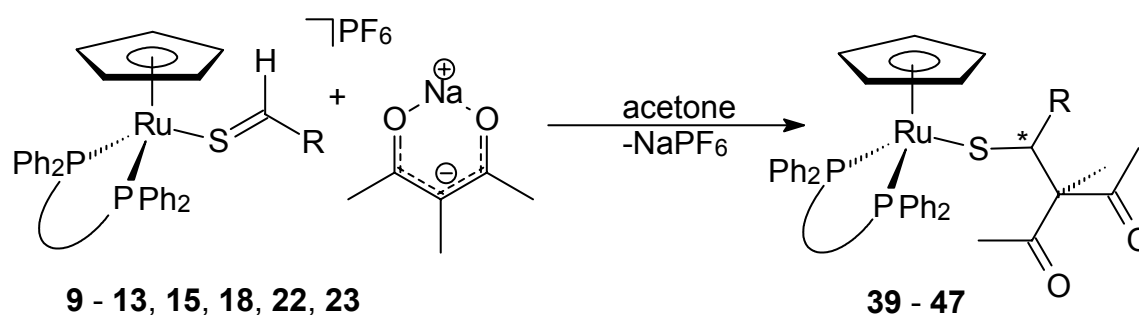


Figure 29: Structure of  $[\text{CpRu}(\text{dpmp})(\text{SC}(\text{H})\text{-C}_6\text{F}_5[\text{C}(\text{H})(\text{CN})_2])]$  (**73**)



Equation 65:



R	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Ligand P∩P	dppe/dppm/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe	dppe
Complex	<b>9,18, 23, 39, 45,46</b>	<b>10, 40</b>	<b>11, 41</b>
R	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Ligand P∩P	dppe	dppe	dppe/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS
Complex	<b>12, 42</b>	<b>15, 43</b>	<b>17, 22, 44, 47</b>

However, the absolute configuration of the products could not be evaluated. The moderate diastereoselectivities are given in table 46. Neither variation of temperature nor the use of different solvents showed a significant effect on the diastereomeric ratio. Attempts to react complexes **19** – **21** with deprotonated acetylacetone and methylacetylacetone remained without success.

Table 46: Diastereomeric ratio of the addition of deprotonated acetylacetone and methylacetylacetone

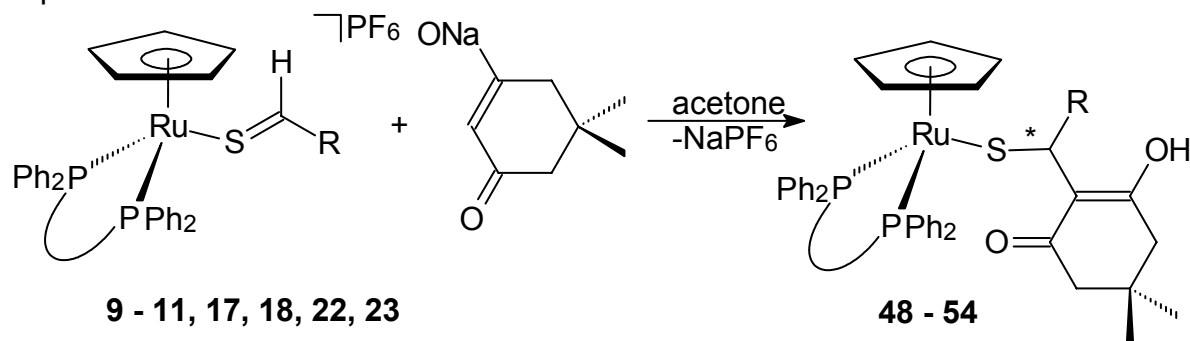
Complex	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>46</b>	<b>47</b>
dr	53/47	55/45	66/34	68/32

The thiolate complexes **45** and **89** gave suitable crystals for X-ray structure determination (see figure 25 and 26).

The reaction of the complexes **9** – **11**, **17** and **23** with the sodium salt of dimedone to form the corresponding thiolate complexes **48** – **52** proceeded in good yields.

## 6. Summary

Equation 66:



R	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Ligand P∩P	dppe/dppm/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS	dppe	dppe	dppe/( <i>S,S</i> )-CHIRAPHOS
Complex	<b>9, 18, 23, 48, 52, 53</b>	<b>10, 49</b>	<b>11, 50</b>	<b>17, 22, 51, 54</b>

The X-ray and NMR-spectroscopic data obtained from complex **49** confirm the existence of the enolic form for one of the carbonyl groups at the dimedonate substituent. The addition of the sterically more demanding dimedonate to the complexes **18** and **22** is remarkable insofar as it leads to quite good diastereoselectivities. It is obvious that the observed decrease in rate of reaction and the increase of diastereoselectivity is closely correlated to the sterically congested environment at the complex and the steric needs of the nucleophile.

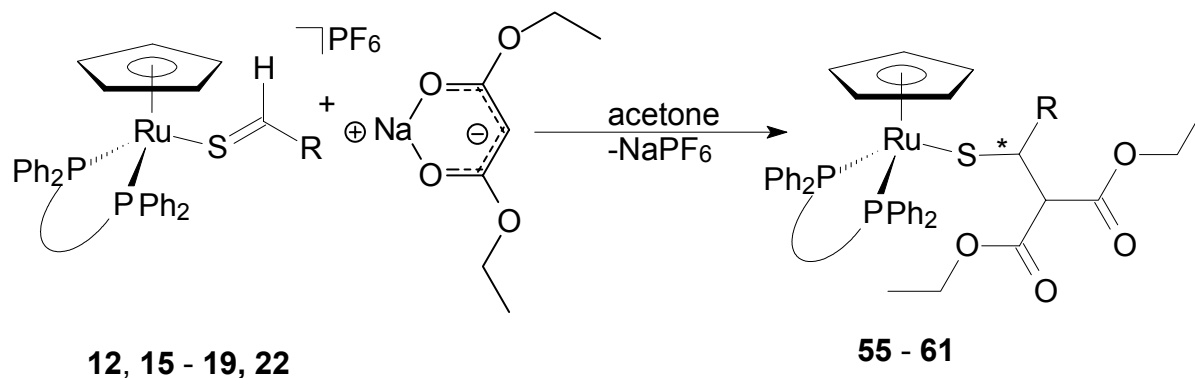
Table 47: Diastereomeric ratio of the addition of deprotonated dimedonate

Complex	<b>37</b>	<b>38</b>
dr	83/17	80/20

The reaction of complexes **9 - 12, 15 - 17** with the sodium salt of malonic acid diethylester and methymalonic acid diethylester gave the complexes **55 - 58** and **62 - 68** in good yields as stable yellow powders. The thiolate complex **68** gave suitable crystals for X-ray structure determination (see figure 28).

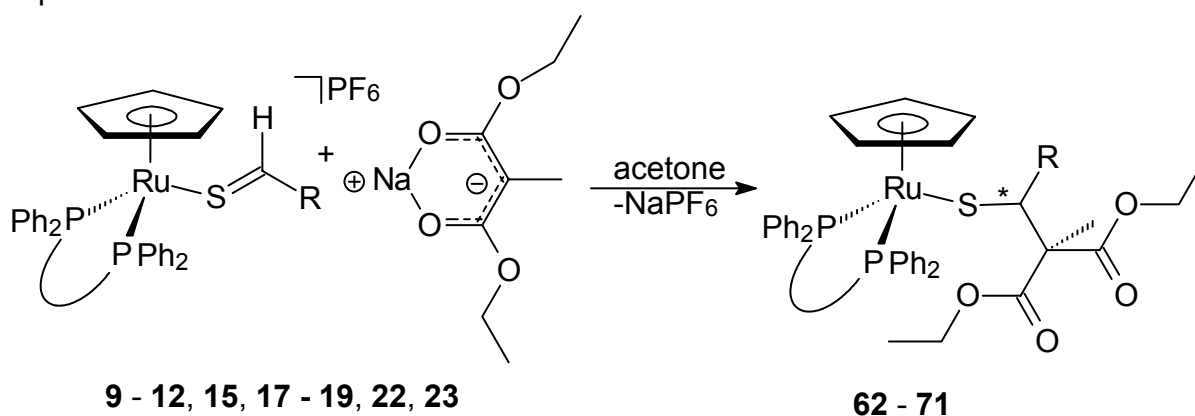
According to the results for the addition of  $\beta$ -diketones, the reaction of the complexes **18** and **22** with  $\beta$ -diketoesters showed the same low selectivity. The moderate diastereoselectivities are given in table 48. However, attempts to react the complexes **19 - 21** with the sodium salt of malonic acid diethylester and methymalonic acid diethylester remained without result.

Equation 67:



R	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Ligand P∩P	(S,S)-CHIRAPHOS	dppe/(S,S)-CHIRAPHOS	dppe
Complex	<b>18, 59</b>	<b>12, 19, 55, 60</b>	<b>15, 56</b>
R	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	
Ligand P∩P	dppe	dppe/(S,S)-CHIRAPHOS	
Complex	<b>16, 57</b>	<b>17, 22, 58, 60</b>	

Equation 68:



R	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>m,m'</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
Ligand P∩P	dppe/dppm/(S,S)-CHIRAPHOS	dppe	dppe
Complex	<b>9, 18, 23, 62, 68, 69</b>	<b>10, 63</b>	<b>11, 64</b>
R	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>m</i> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
Ligand P∩P	dppe/(S,S)-CHIRAPHOS	dppe	dppe/(S,S)-CHIRAPHOS
Complex	<b>12, 19, 65, 70</b>	<b>15, 66</b>	<b>17, 22, 67, 71</b>

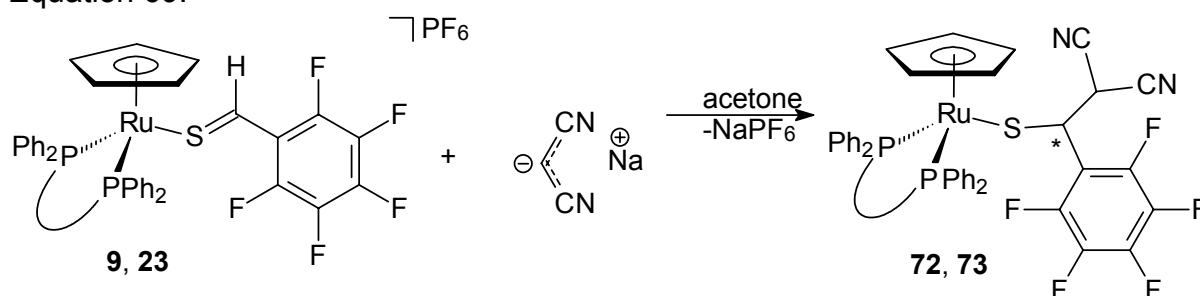
## 6. Summary

Tabelle 48: Diastereomeric ratio of the addition of deprotonated malonic acid diethylester and methylmalonic acid diethylester

Complex	59	60	61	69	70	71
dr	53/47	58/42	61/39	71/29	50/50	57/43

The reaction of complexes **9**, **12**, **15** and **23** with deprotonated malodinitrile described in equation 69 gave good results only with complexes **9** and **23**. The structure of the thiolate complex  $[\text{CpRu}(\text{dppm})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{CH}(\text{CN})_2])]$  (**73**) is shown in figure 29.

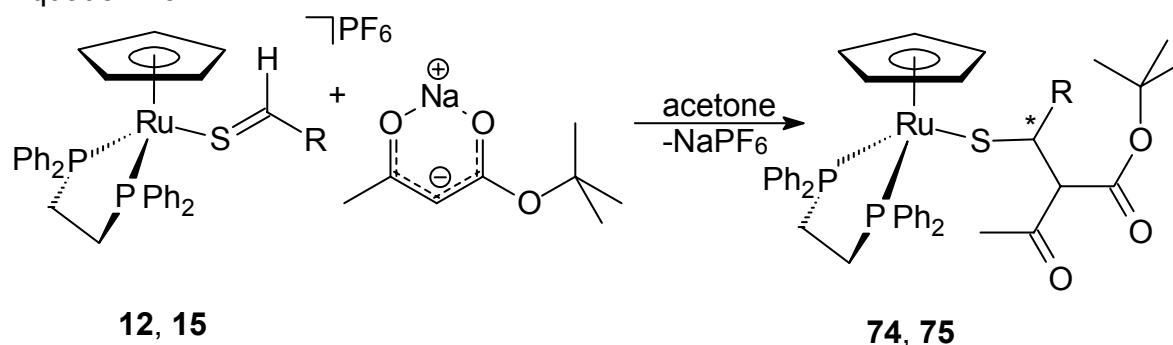
Equation 69:



Ligand P∩P	dppe	dppm
Complex	<b>9, 72</b>	<b>23, 73</b>

Due to the prochiral character of the C=S-moiety and the prochiral  $\alpha$ -carbon atom at the ester enolate the addition of *tert*-butyl acetoacetate gave two diastereomeric pairs of enantiomers. The excess of diastereomers is close to 100%.

Equation 70:

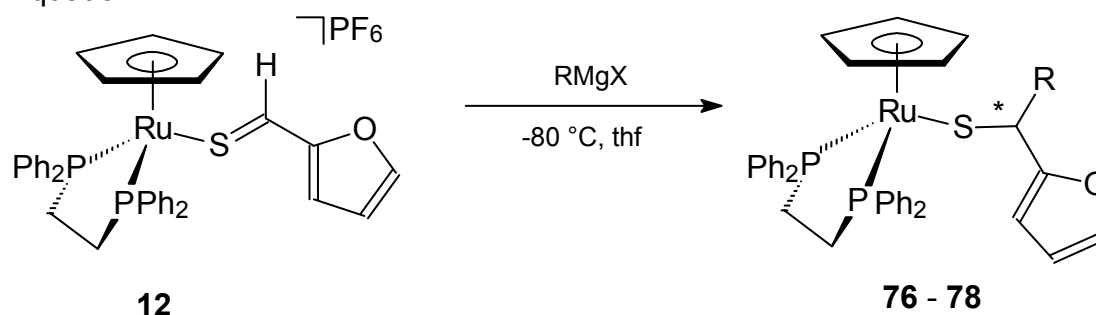


R	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NC(O)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Complex	<b>12, 74</b>	<b>15, 75</b>

Earlier studies have shown that the attempted addition of vinyl, allyl and benzyl Grignard reagents led to extensive decomposition. However, excellent results are ob-

tained from the reaction of the heteroaromatic complex **12** with Grignard reagents. The thiolate complexes **75 - 78** could be isolated as stable yellow powders.

Equation 71:

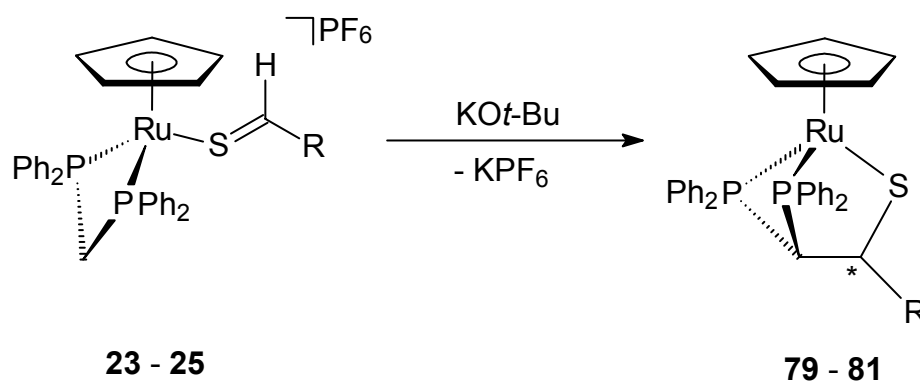


R	CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Complex	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>

The structure of the complex **78** is shown in figure 30. The reaction of the complexes **15**, **16** and **17** was carried out in the same way, but no evidence of the formation of thiolate complexes was found.

Work by M. Bruce offers a possible explanation for the problems encountered with strongly basic nucleophiles. The attempted addition of alkoxides or of methyllithium to the vinylidene complex [CpRu(dppe)(C=CMePh)]<sup>+</sup> had led to a quite unexpected result. Instead of adding the nucleophile to the electrophilic site at the vinyl ligand, the chelate phosphine was deprotonated. The next step was an intramolecular ring closure reaction between the carbanion and the vinyl ligand. This type of reaction should also be tested with thioaldehyde complexes. To reduce the amount of possible byproducts, only dpmm complexes **23 - 26** have been tested.

Equation 72:



R	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>
Complex	<b>23, 79</b>	<b>24, 80</b>	<b>25, 81</b>

## 6. Summary

---

The complexes **79** - **81**, obtained after purification, are the first examples of chiral P,P,S-scorpionates. A remarkable characteristic for this type of complexes is their high thermal and chemical stability. The structure of the thiolate complex [CpRu(P[CHP)(SC)(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] (**79**) is shown in figure 31.

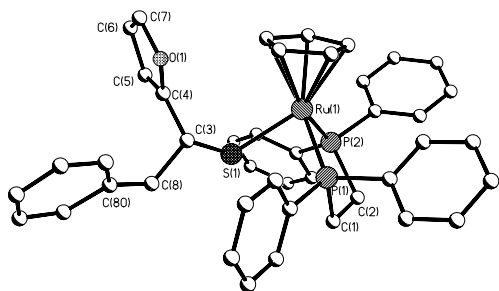


Figure 30: Structure of [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>])] (**78**)

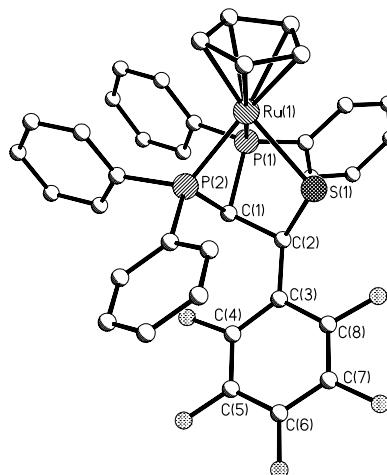


Figure 31: Structure of [CpRu(P[CHP)(SC)(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] (**79**)

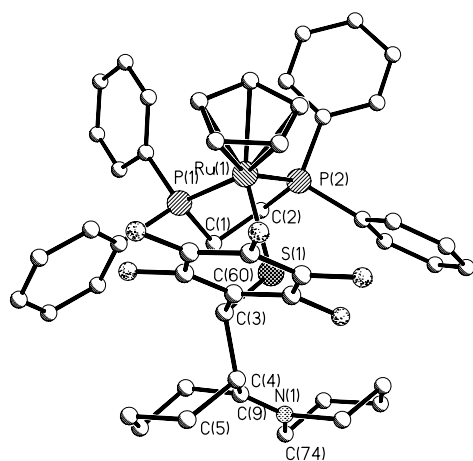


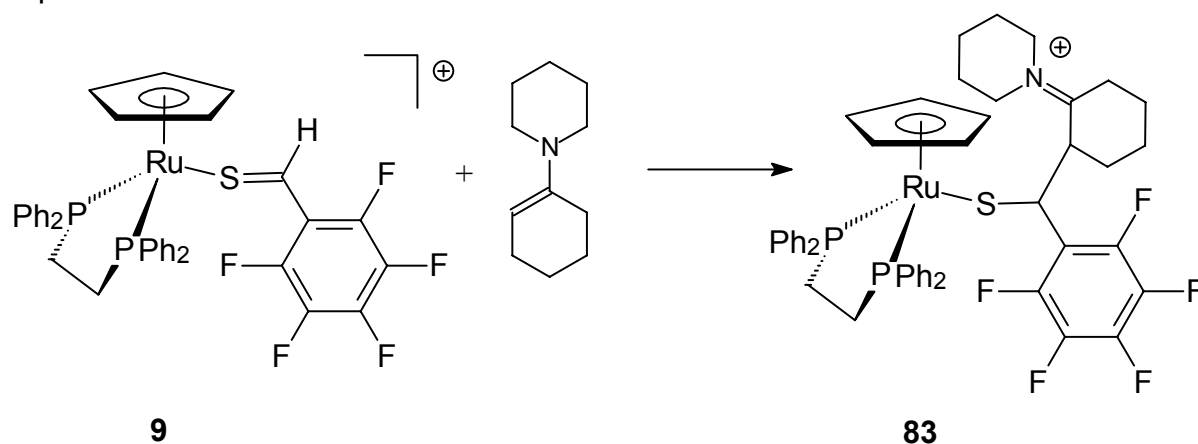
Figure 32: Structure of the cation of [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N])]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**83**)

Attempts to react the complexes **9**, **12**, **15** and **17** with different organolithium reagents, such as lithium-3,3-dimethyl-1-butene, lithiummethynylbenzene, 2-benzothiazol-lithium, benzothiazolmethylithium, 1-phenyl-1.2-diazaallyllithium and lithiumdithiane

remained without success. Even the complexes **27** and **29**, which should be unable to react in an intramolecular cyclisation pathway, showed no evidence for a carbophilic addition. The reactions of the complexes **9**, **12**, **15** and **17** with the CH-acidic benzylmethylsulfone, dibenzylsulfone and methylthiomethyl-p-tolylsulfone have not been successful.

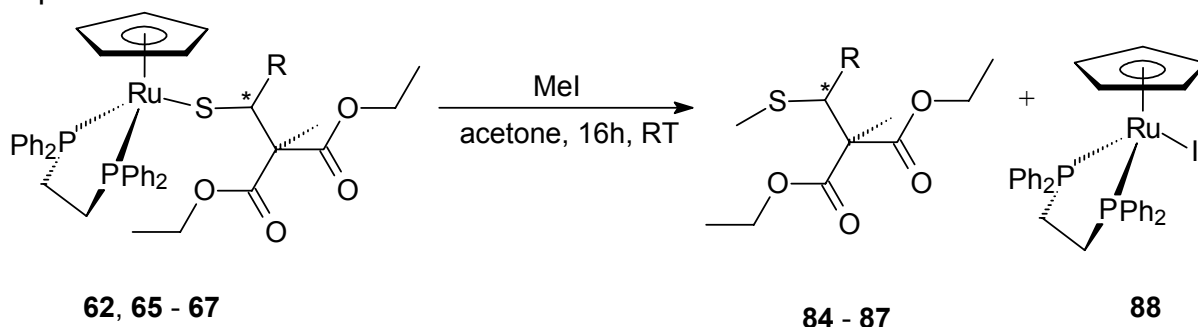
As opposed to this, the complex **9** reacts rapidly and in almost quantitative yield to give the cationic thiolate complex **83**. Due to the high diastereoselectivity of the reaction, only one diastereomeric pair of enantiomers is found. Figure 32 shows the structure of  $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SC}(\text{H})-\text{C}_6\text{F}_5[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}])]\text{PF}_6$  (**83**).

Equation 73:



In a final part of this work it had to be tested if the organic component of the thiolate complexes **62**, **65** - **67** could be cleaved off. Methylation and cleavage work in a one pot reaction.

Equation 74:



R	$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$
Complex	<b>62</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>
Thioether	<b>84</b>	<b>85</b>	<b>86</b>	<b>87</b>

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1990**, S 841.
- [2] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785 – 804.
- [3] P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krauß, *Nature*, **2001**, 909 - 915.
- [4] A. S. Pedrares, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2019 – 2024.
- [5] D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 460 – 469.
- [6] A. Flemming, *Brit. J. Exp. Path.* **1929**, *10*, 226.
- [7] L. Jaenicke, *Chem. unserer Zeit* **1999**, *33*, 54 – 55.
- [8] H. Boerzel, M. Koeckert, W. Bu, B. Spingler, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1604 – 1615.
- [9] W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3551 – 3554.
- [10] G. Rapi, M. Chelli, M. Ginanneschi, D. Donati, A. Selva, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1339 - 1340.
- [11] J. E. Baldwin, M. Bradley, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1079 – 1088.
- [12] A. Laurent, *Annalen.* **1841**, *38*, 320.
- [13] E. Baumann, E. Fromm, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 1431 - 1440.
- [14] a) R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1982**, 1187 – 1188; b) N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 62 – 69.
- [15] M. Muraoka, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1299 - 1300.
- [16] R. K. Mackie, S. McKenzie, D. H. Reid, R. G. Webster, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1973**, 657 – 664.
- [17] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 714 – 716.
- [18] H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohamand, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 492 – 503.
- [19] S. Collins, T. G. Back, A. J. Rauck, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6589 – 6592.
- [20] R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2259 – 2261.
- [21] G. A. Kraft, P. T. Meinke, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1947 – 1950.



- [22] D. R. Dice, R. P. Steer, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3518 – 3522.
- [23] E. Vedejs, D. A. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1683 – 1685.
- [24] M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5061 - 5087.
- [25] a) I. Thomsen, K. Clausen, S. Scherbye, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 693 – 607; b) B. S. Pederson, S. Scherbye, N. Nilsson, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223 – 228.
- [26] T. Saito, Y. Shundo, S. Kitazawa, S. Motoki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 600 – 603.
- [27] S. Bleisch, R. Mayer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 93 - 100.
- [28] A. Capperuci, A. Delg'Innocenti, A. Ricci, A. Mordini, G. Reginato, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7323 – 7328.
- [29] W. M. McGregor, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 199 – 204.
- [30] A. Capperuci, A. Delg'Innocenti, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2171 – 2186.
- [31] G. W. Kirby, A. D. Sclare, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 2329 – 2338.
- [32] E. Vedejs, D. A. Perry, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2985 - 2989.
- [33] E. Castro, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3505 - 3524.
- [34] P. Metzner, *Synthesis*, **1992**, 1185 - 1198.
- [35] A. Ishii, T. Ishida, N. Kumon, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, F. Iwasaki, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 709 - 717.
- [36] W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, F. B. McCormick, M. C. Etter, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1056 - 1058.
- [37] N. Q. Mendez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1507 - 1509.
- [38] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 723 - 724.
- [39] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5604 - 5608.
- [40] F. Grevels, J. Jacke, P. Betz, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Organometallics*, **1989**, *8*, 293 - 298.
- [41] J. A. Gladysz, R. W. Avakin, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.* **1975**, *5*, 247 - 255.
- [42] H. Alper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, C62 – C64.
- [43] J. Okuda, G. E. Herberich, *Organometallics* **1987**, *6*, 2331 - 2336.
- [44] H. Werner, O. Kolb, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 880 - 887.
- [45] R. G. W. Gingerich, R. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 377 - 386.

- [46] P. G. Jones, H. W. Roesky, T. Gries, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *542*, 46 - 52.
- [47] C. D. Dittmer, K. Takahashi, M. Iwanami, A. I. Tsai, P. L. Chang, B. B. Blidner, I. K. Stamos, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2795 - 2803.
- [48] V. P. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1801 - 1812.
- [49] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 257 - 273.
- [50] W. A. Schenk, N. Burzlauff, H. Burzlauff, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1633 - 1639.
- [51] N. Burzlauff, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [52] A. Mayr, G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. K. Holder, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 310 - 311.
- [53] S. Anderson, A. F. Hill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 587 - 590.
- [54] W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 333 - 334.
- [55] H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 241 - 250.
- [56] J. W. Park, L. M. Henling, P. W. Schäfer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1990**, *9*, 1650 - 1656.
- [57] R. G. W. Gingerich, R. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5604 - 5608.
- [58] H. Fischer, D. J. Reindel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 351 - 361.
- [59] H. Fischer, A. Früh, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 211 - 221.
- [60] H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 127 - 133.
- [61] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, C. J. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1590 - 1591.
- [62] C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, C53 - C56.
- [63] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 901 - 902.
- [64] F. Servatius, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [65] H. Fischer, A. Ruchay, R. Stumpf, C. Kalbas, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 249 - 255.
- [66] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 78 - 80.
- [67] T. Beucke, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1996**.
- [68] N. Sonnhalter, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [69] A. Santos, J. Lòpez, J. Montoya, P. Noheda, A. Romero, A. M. Echavarren, *Organometallics* **1994**, *13*, 3605 - 3615.
- [70] M. Sato, M. Asai, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 121 - 127.

- [71] G. Bandoli, A. Dolmella, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 161 – 196.
- [72] C. Eichhorn, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2000**.
- [73] M. Stemmler, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [74] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3875 - 3883 .
- [75] T. Stur, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1992**.
- [76] W. A. Schenk, T. Stur, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1495 - 1498.
- [77] P. M. Treichel, R. A. Crane, K. N. Haller, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 173 - 180.
- [78] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S 96.
- [79] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2446 - 2455.
- [80] H. Fischer, R. Stumpf, G. Roth, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *43*, 125 – 196.
- [81] A. Ishii, T. Ishida, N. Kumon, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, F. Iwasaki, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 709 - .
- [82] N. L. Cromhout, J. F. Gallagher, A. R. Manning, A. Paul, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1119 – 1121.
- [83] C. Ogric, W. Schütt, T. Lehotkay, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1839 – 1844.
- [84] K. Mauthner, D. Kalt, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Monatsh. Chem.* **1997**, *128*, 533 - 540.
- [85] E. P. Kündig, C. M. Saudan, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1298 - 1301.
- [86] P. M. Treichel, M. S. Schmidt, R. A. Crane, *Inorg. Chem*, **1991**, *30*, 379 – 381.
- [87] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem*, **1989**, *28*, 3875 – 3883.
- [88] M. I. Bruce, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, E. Poczman, M. R. Snow, E. R. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 237 – 248.
- [89] J. Ruiz, M. E. G. Mosquera, V. Riera, M. Vivanco, C. Bois, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3388 – 3394.
- [90] H. Hauptmann, M. Mader, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 3151 - 3154.
- [91] B. A. Evans, W. D. Knight, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6947 - 6948.
- [92] M. V. Costa, A. Brembilla, D. Roizard, P. Lochon, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 1541 - 1544.
- [93] J. Chun, G. Li, H. Byun, R. Bittman, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 375 - 378.
- [94] I. Reuther, *Dissertation*, Universität Würzburg **1994**.

- [95] P. M. Treichel, D. A. Komar, P. J. Vincenti, *Synth. Reakt. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, *14*, 383 - 393.
- [96] Z. Vejdelek, J. Zdenek, J. Metys, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1983**, *48*, 123 - 136.

## 8 Anhang

Struktur von [CpRu(dppf)(SH)] (4)

Tabelle 49: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 39eich.

Identification code	39eich
Empirical formula	$C_{31.20}H_{27.20}Fe_{0.80}P_{1.60}Ru_{0.80}S_{0.80}$
Formula weight	602.87
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	$a = 13.6132(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 14.1657(11) \text{ \AA}$ $\beta = 95.2920(10)^\circ$ . $c = 16.1829(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$3107.4(4) \text{ \AA}^3$
Z	5
Density (calculated)	$1.611 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$1.152 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1536
Crystal size	$0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	$2.36$ to $28.25^\circ$ .
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	34760
Independent reflections	7191 [R(int) = 0.0426]
Completeness to theta = $28.25^\circ$	93.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	7191 / 0 / 398
Goodness-of-fit on $F^2$	1.274
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1256
R indices (all data)	R1 = 0.0654, wR2 = 0.1280
Largest diff. peak and hole	1.172 and $-0.885 \text{ e.\AA}^{-3}$

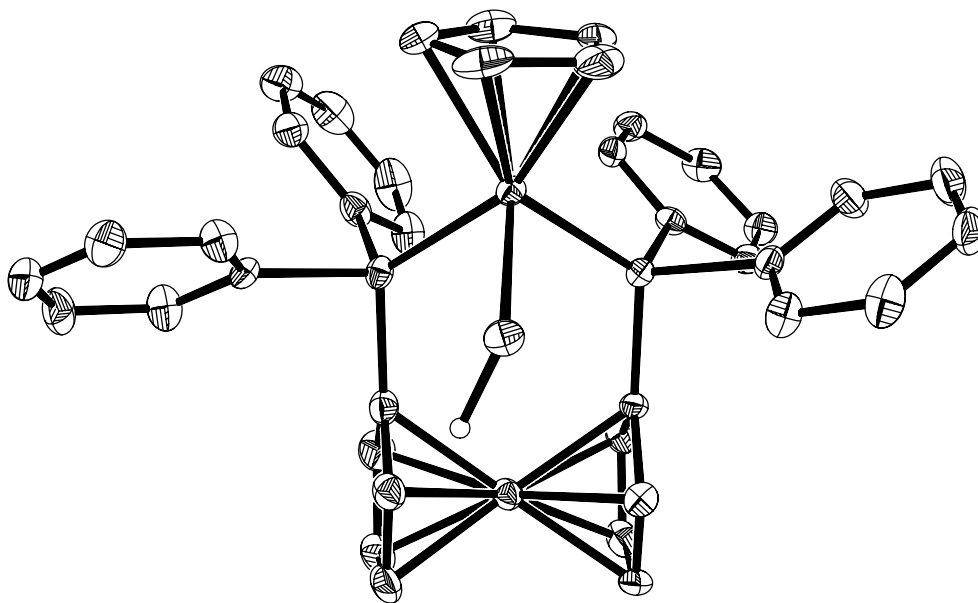


Abbildung 33: Schwingungsellipsoide für 39eich

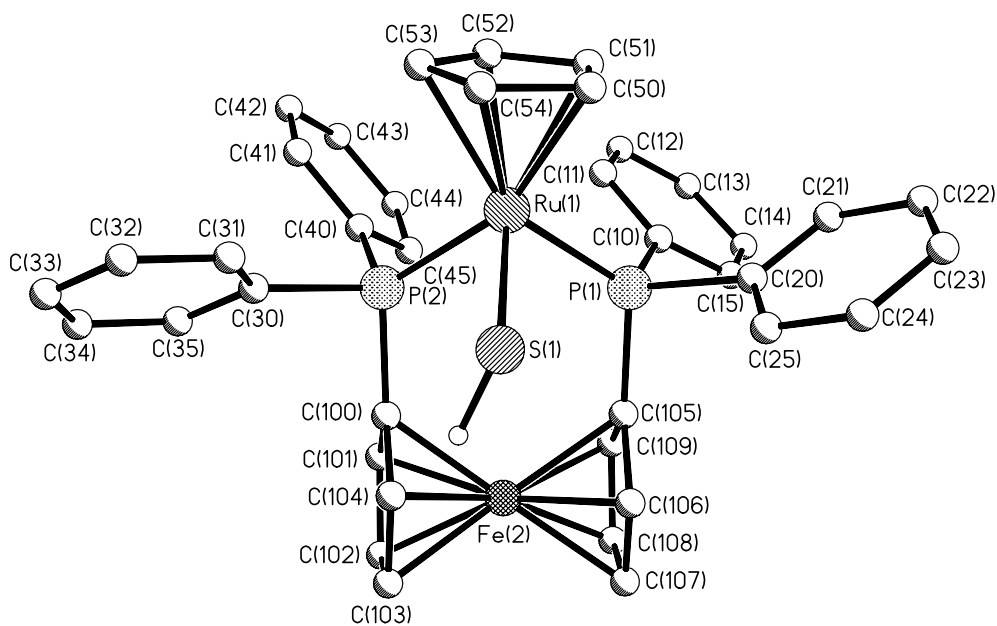


Abbildung 34: Nummerierung für 39eich

Struktur von [CpRu(dppe)(SCH<sub>2</sub>-*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)] (**32**)

Tabelle 50: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 34eich.

Identification code	34eich	
Empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>35</sub> NP <sub>2</sub> RuS	
Formula weight	688.73	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.0982(9) Å	α = 87.7400(10)°.
	b = 11.3575(9) Å	β = 85.5910(10)°.
	c = 13.6506(11) Å	γ = 64.8980(10)°.
Volume	1553.5(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.472 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.703 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	708	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.50 to 28.28°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -14<=k<=15, -17<=l<=17	
Reflections collected	35661	
Independent reflections	7237 [R(int) = 0.0257]	
Completeness to theta = 28.28°	94.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7237 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0684	
R indices (all data)	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0700	
Largest diff. peak and hole	0.538 and -0.231 e.Å <sup>-3</sup>	

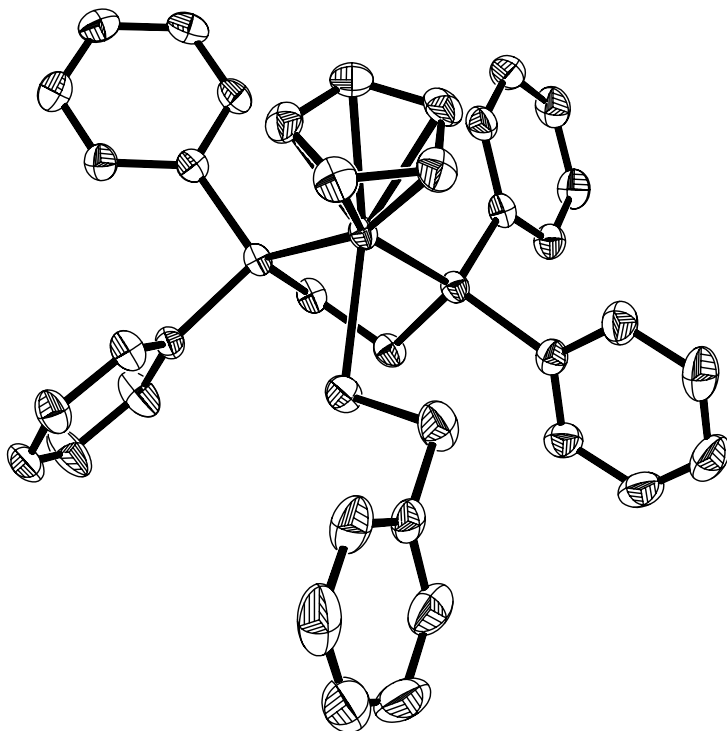


Abbildung 35: Schwingungsellipsoide für 34eich

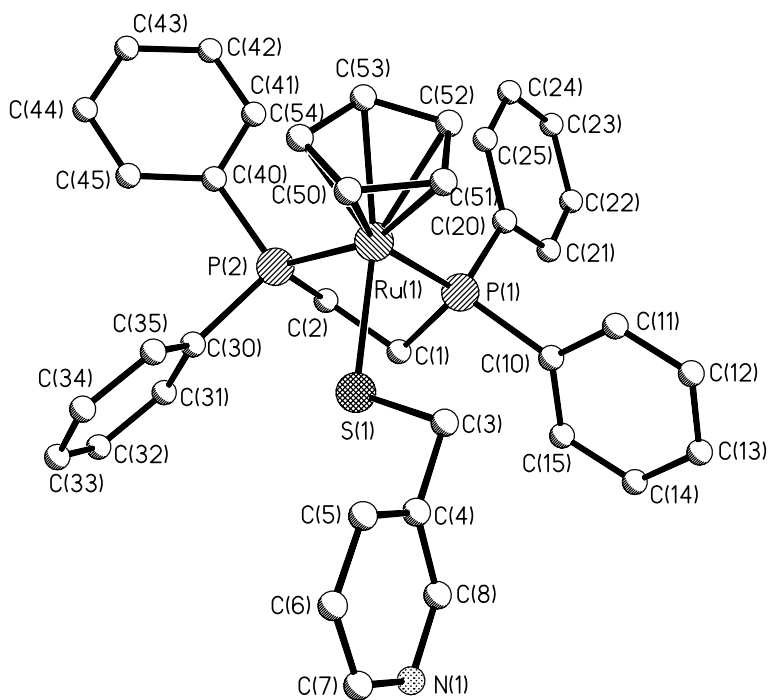


Abbildung 36: Nummerierung für 34eich



Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> (**23**)

Tabelle 51: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sch.

Identification code	sch	
Empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>28</sub> F <sub>11</sub> P <sub>3</sub> RuS	
Formula weight	907.63	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.8195(13) Å	α = 79.705(2)°.
	b = 13.4370(15) Å	β = 70.235(2)°.
	c = 14.1898(16) Å	γ = 66.998(2)°.
Volume	1784.5(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.689 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.719 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	908	
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.53 to 26.37°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, 0 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	10031	
Independent reflections	7125 [R(int) = 0.0230]	
Completeness to theta = 26.37°	97.5 %	
Absorption correction	Sadabs2	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7125 / 0 / 498	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.990	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0909	
R indices (all data)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0948	
Largest diff. peak and hole	0.752 and -0.319 e.Å <sup>-3</sup>	

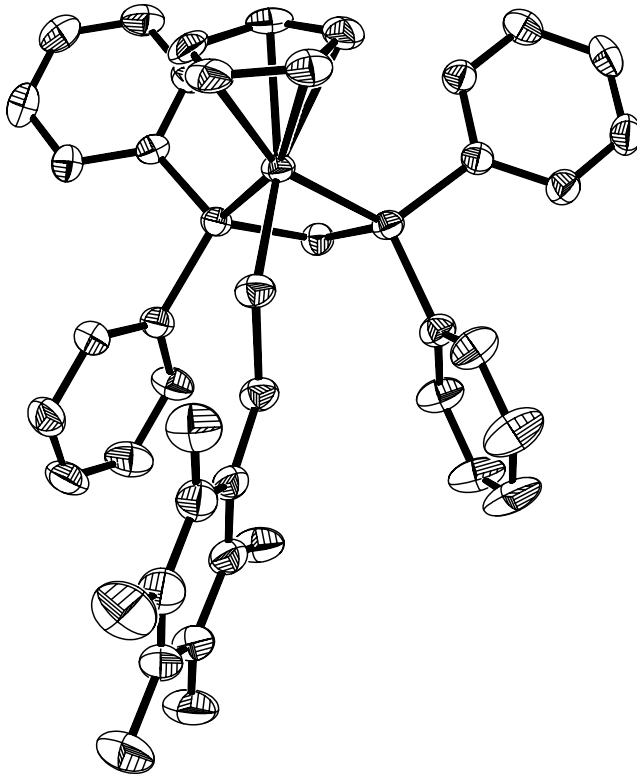


Abbildung 37: Schwingungsellipsoide für sch

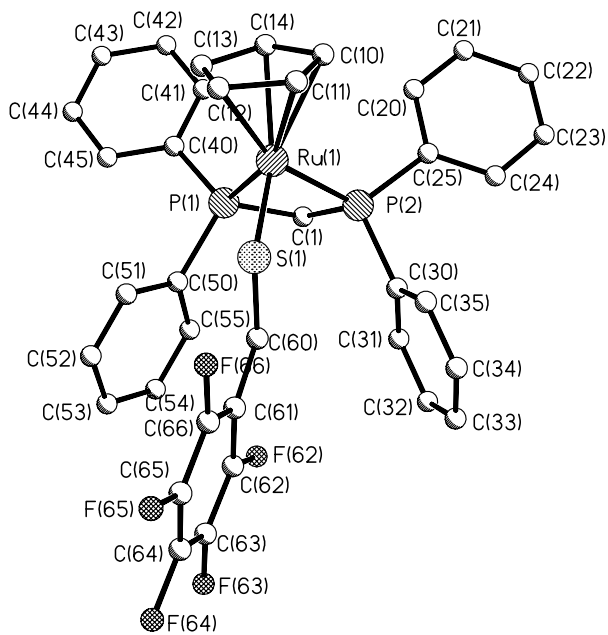


Abbildung 38: Nummerierung für sch

Struktur von [CpRu(dmpe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub> (**30**)

Tabelle 52: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12eich.

Identification code	12eich	
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>46</sub> BF <sub>3</sub> P <sub>2</sub> RuS	
Formula weight	825.68	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 9.7652(10) Å	α = 90°.
	b = 19.828(2) Å	β = 90°.
	c = 19.878(2) Å	γ = 90°.
Volume	3848.8(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.425 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.590 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1704	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.05 to 28.36°.	
Index ranges	-13<=h<=11, -25<=k<=26, -24<=l<=26	
Reflections collected	22945	
Independent reflections	8688 [R(int) = 0.0346]	
Completeness to theta = 28.36°	93.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8688 / 0 / 459	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.016	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0775	
R indices (all data)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0803	
Absolute structure parameter	-0.01(2)	
Largest diff. peak and hole	0.986 and -0.261 e.Å <sup>-3</sup>	

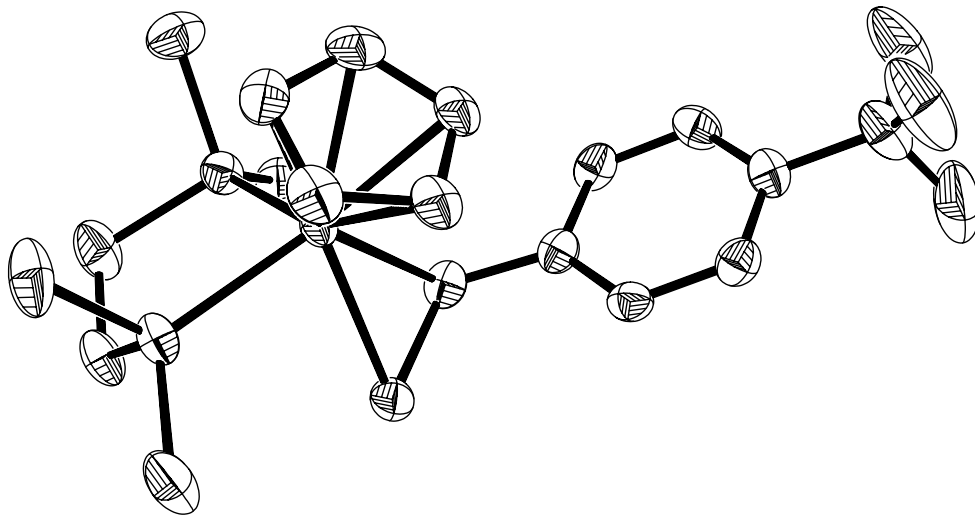


Abbildung 39: Schwingungsellipsoide für 12eich

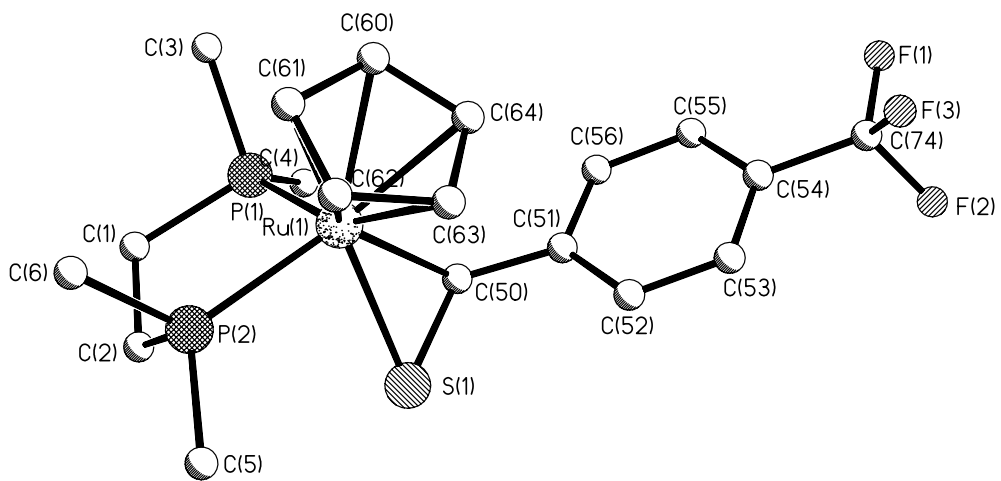


Abbildung 40: Nummerierung für 12eich

Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)]PF<sub>6</sub> (**13**)

Tabelle 53: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 07eich.

Identification code	07eich	
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>3</sub> RuS	
Formula weight	870.74	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.5244(2) Å	α = 104.7140(10)°.
	b = 13.0310(2) Å	β = 92.2950(10)°.
	c = 15.1805(2) Å	γ = 113.2060(10)°.
Volume	2001.23(5) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.445 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.621 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	884	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.78 to 25.41°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	7332	
Independent reflections	7332 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 25.41°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7332 / 0 / 488	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.055	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0885	
R indices (all data)	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0900	
Largest diff. peak and hole	0.789 and -0.525 e.Å <sup>-3</sup>	

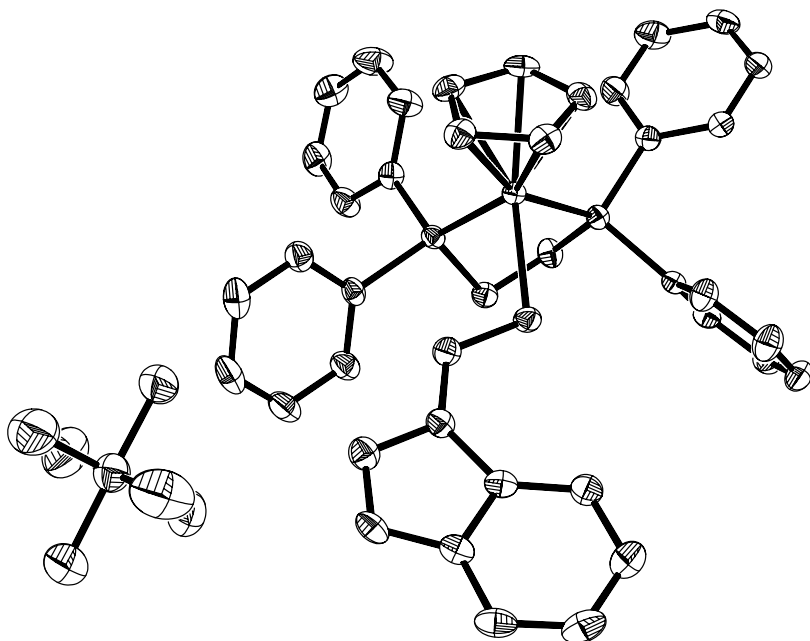


Abbildung 41: Schwingungsellipsoide für 07eich

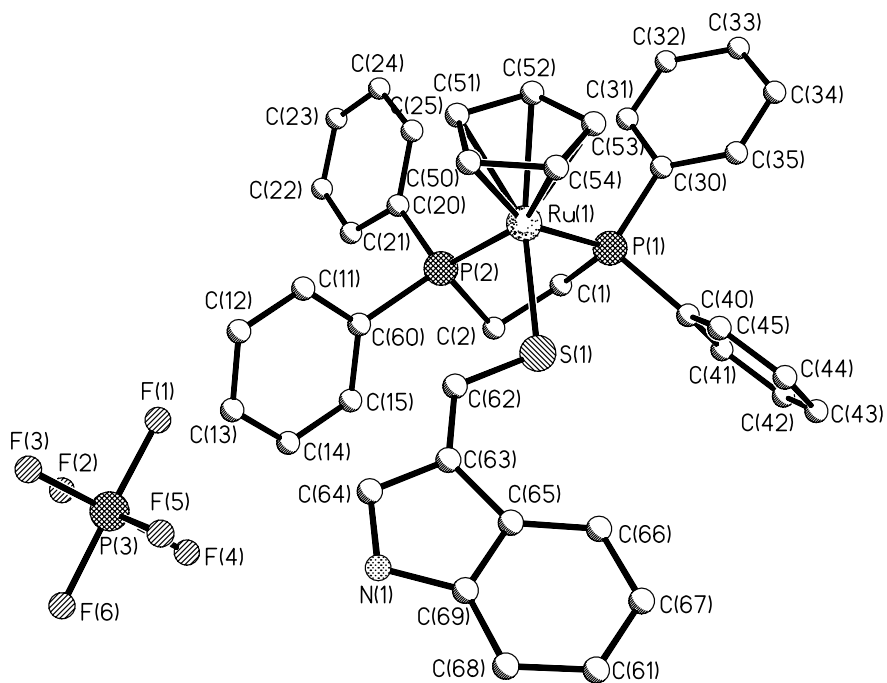


Abbildung 42: Nummerierung für 07eich

Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N)] (**14**)

Tabelle 54: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18eich.

Identification code	18eich	
Empirical formula	C <sub>82.50</sub> H <sub>70</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	1479.55	
Temperature	143(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 35.496(5) Å	α = 90°.
	b = 11.2833(9) Å	β = 129.7220(10)°.
	c = 22.7136(18) Å	γ = 90°.
Volume	6997.1(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.404 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.630 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3036	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.49 to 23.30°.	
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 39, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	34692	
Independent reflections	4999 [R(int) = 0.0200]	
Completeness to theta = 23.30°	99.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4999 / 0 / 557	
Goodness-of-fit on F <sub>2</sub>	1.109	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0994	
R indices (all data)	R1 = 0.0355, wR2 = 0.1007	
Largest diff. peak and hole	2.020 and -0.230 e.Å <sup>-3</sup>	

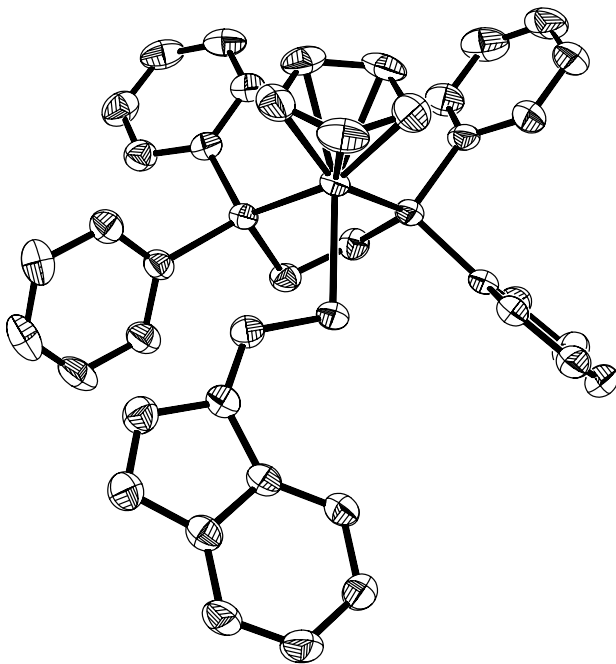


Abbildung 43: Schwingungsellipsoide für 18eich

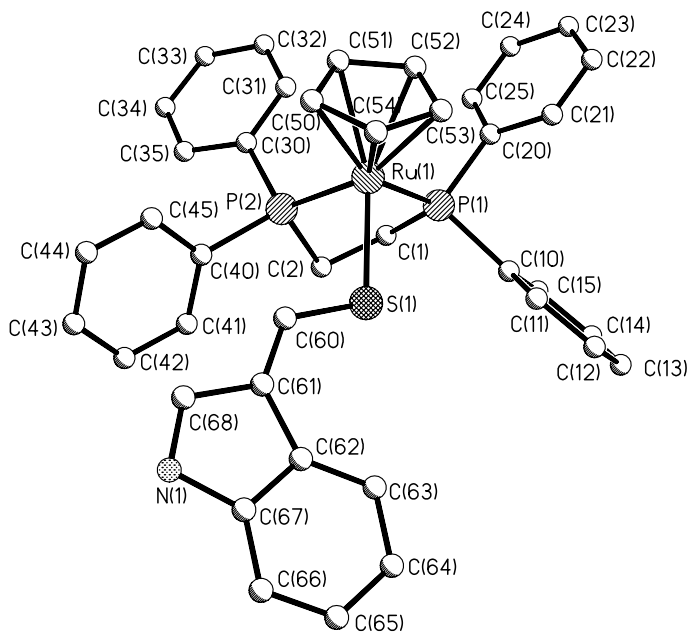


Abbildung 44: Nummerierung für 18eich



Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NC(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**15**)

Tabelle 55: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 36eich.

Identification code	36eich	
Empirical formula	C <sub>38.40</sub> H <sub>40</sub> F <sub>4.80</sub> N <sub>0.80</sub> O <sub>2.40</sub> P <sub>2.40</sub> Ru <sub>0.80</sub> S <sub>0.80</sub>	
Formula weight	823.14	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorombic	
Space group	Pca2(1)	
Unit cell dimensions	a = 30.731(2) Å	α = 90°.
	b = 9.3304(7) Å	β = 90°.
	c = 16.1775(12) Å	γ = 90°.
Volume	4638.6(6) Å <sup>3</sup>	
Z	5	
Density (calculated)	1.473 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.553 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2112	
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.33 to 25.02°.	
Index ranges	-36 ≤ h ≤ 36, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	64862	
Independent reflections	8172 [R(int) = 0.0422]	
Completeness to theta = 25.02°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8172 / 1 / 545	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.262	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1271	
R indices (all data)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1273	
Absolute structure parameter	0.96(4)	
Largest diff. peak and hole	0.797 and -0.747 e.Å <sup>-3</sup>	

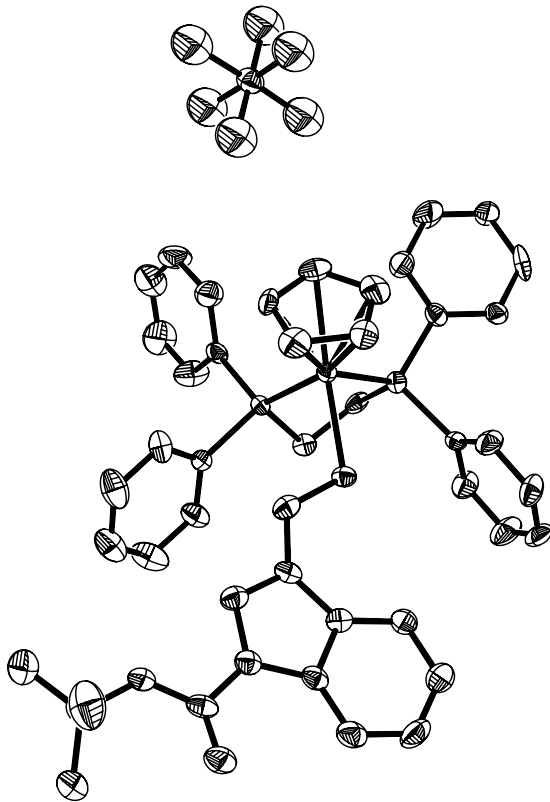


Abbildung 45: Schwingungsellipsoide für 36eich

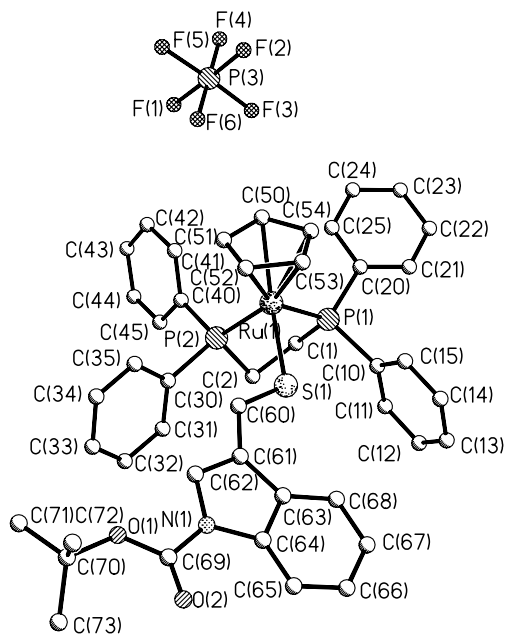


Abbildung 46: Nummerierung für 36eich

Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**89**)

Tabelle 56: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 33eich.

Identification code	33eich
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> F <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> RuS
Formula weight	861.77
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 19.0576(15) Å      α = 90°. b = 9.0281(7) Å      β = 98.8270(10)°. c = 22.3763(18) Å      γ = 90°.
Volume	3804.3(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.505 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.612 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1752
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.84 to 28.32°.
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -11 ≤ k ≤ 11, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	63598
Independent reflections	9061 [R(int) = 0.0264]
Completeness to theta = 28.32°	95.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9061 / 0 / 450
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1159
R indices (all data)	R1 = 0.0514, wR2 = 0.1208
Largest diff. peak and hole	2.122 and -1.036 e.Å <sup>-3</sup>

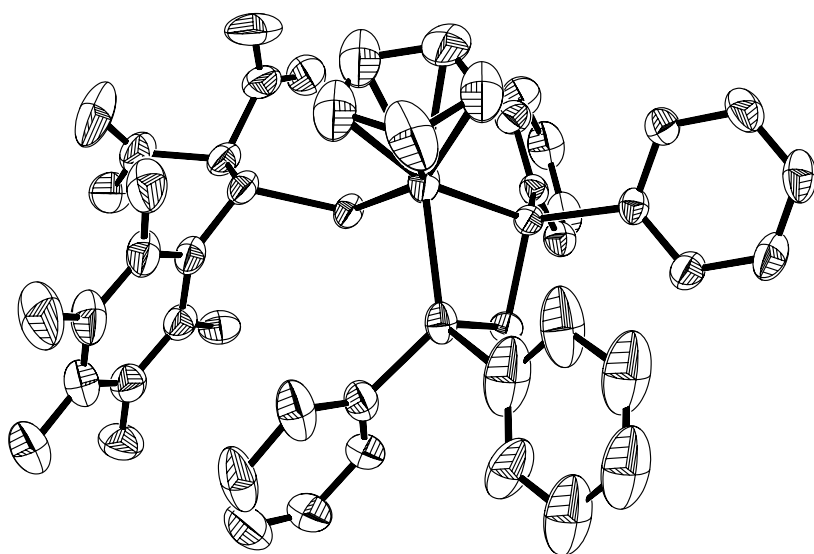


Abbildung 47: Schwingungsellipsoide für 33eich

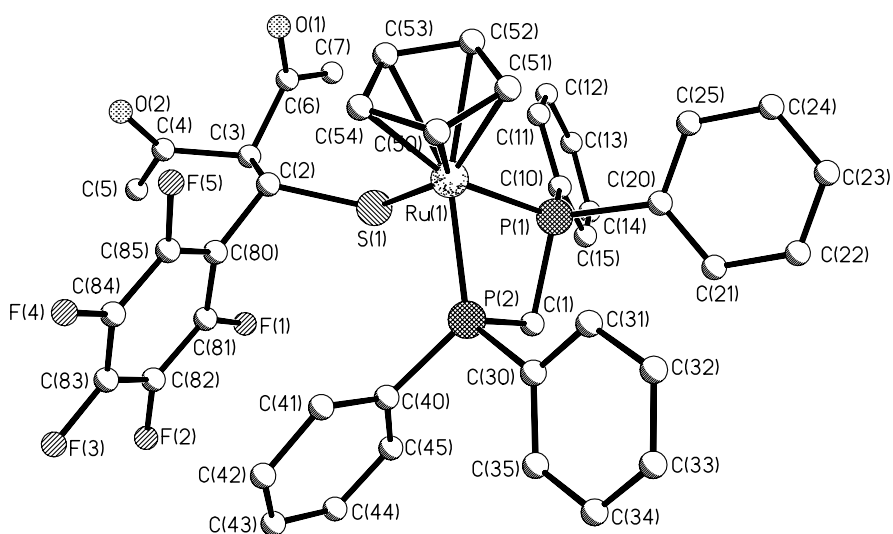


Abbildung 48: Nummerierung für 33eich

Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (45)

Tabelle 57: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 28eich.

Identification code	28eich	
Empirical formula	C <sub>24.57</sub> H <sub>21.14</sub> F <sub>2.86</sub> O <sub>1.14</sub> P <sub>1.14</sub> Ru <sub>0.57</sub> S <sub>0.57</sub>	
Formula weight	500.45	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 9.4809(5) Å	α = 90°.
	b = 15.6198(9) Å	β = 90°.
	c = 25.7735(14) Å	γ = 90°.
Volume	3816.8(4) Å <sup>3</sup>	
Z	7	
Density (calculated)	1.524 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.611 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1784	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.52 to 28.22°.	
Index ranges	-7<=h<=12, -19<=k<=19, -34<=l<=33	
Reflections collected	28943	
Independent reflections	8581 [R(int) = 0.0279]	
Completeness to theta = 28.22°	93.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8581 / 0 / 491	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0718	
R indices (all data)	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0733	
Absolute structure parameter	0.000(19)	
Largest diff. peak and hole	0.757 and -0.266 e.Å <sup>-3</sup>	

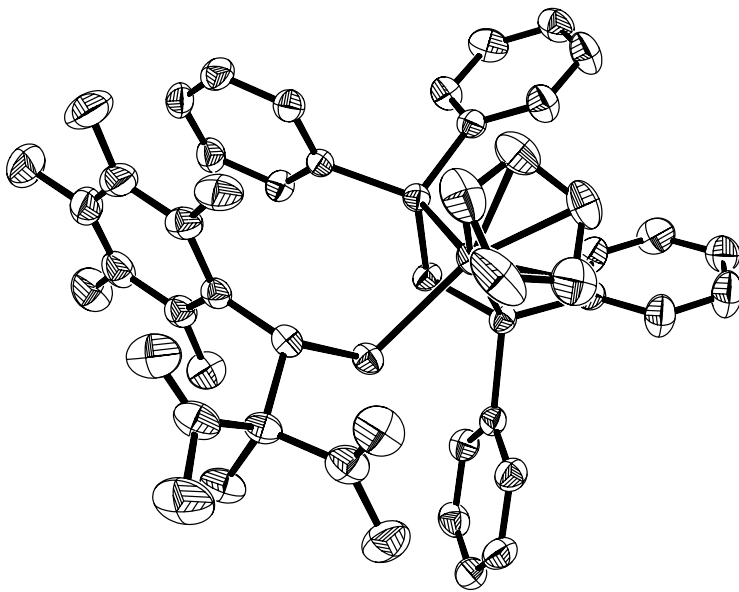


Abbildung 49: Schwingungsellipsoide für 28eich

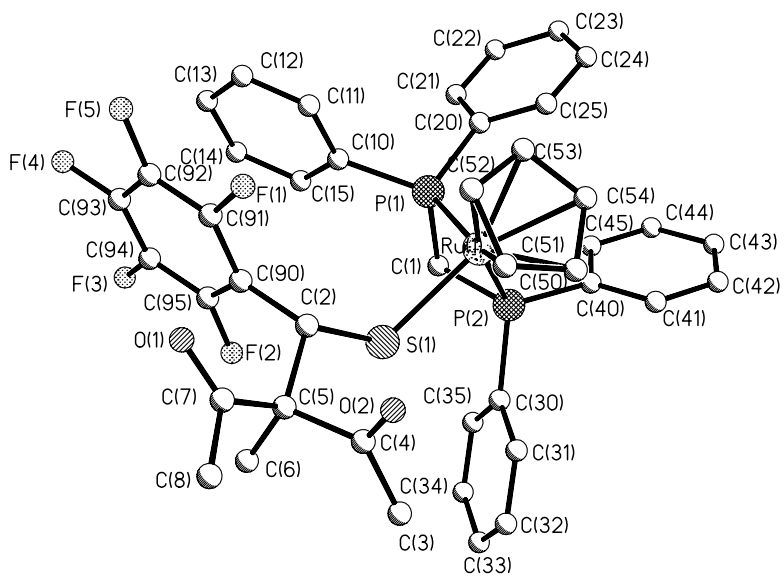


Abbildung 50: Nummerierung für 28eich

Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-*p*-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>))] (49)

Tabelle 58: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 04eich.

Identification code	04eich	
Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> RuS	
Formula weight	977.82	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.2955(4) Å	α = 90°.
	b = 9.32320(10) Å	β = 101.744(2)°.
	c = 32.1759(5) Å	γ = 90°.
Volume	8604.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.510 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.665 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4008	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.11 to 25.68°.	
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 34, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	8094	
Independent reflections	8094 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 25.68°	99.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8094 / 137 / 625	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1441	
R indices (all data)	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1461	
Largest diff. peak and hole	1.128 and -1.915 e.Å <sup>-3</sup>	

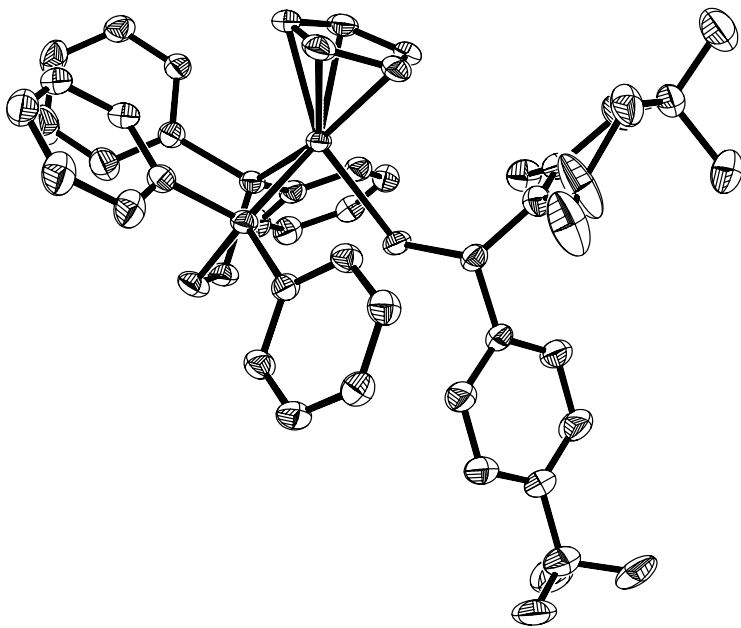


Abbildung 51: Schwingungsellipsoide für 04eich

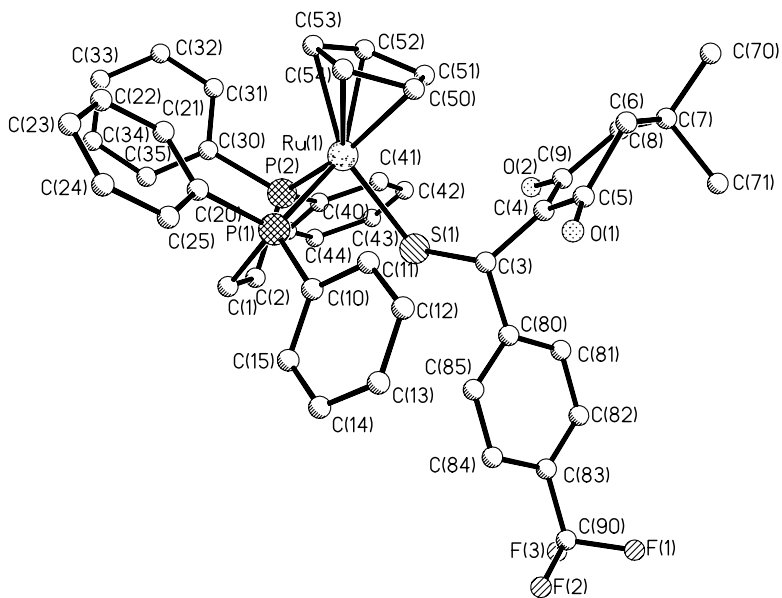


Abbildung 52: Nummerierung für 04eich



Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])] (**68**)

Tabelle 59: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für eich1.

Identification code	eich1	
Empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>41</sub> F <sub>5</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> RuS	
Formula weight	935.85	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 9.731(2) Å	a = 90°.
	b = 18.534(4) Å	β = 99.170(4)°.
	c = 23.652(5) Å	γ = 90°.
Volume	4211.2(16) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.476 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.563 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1912	
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.40 to 25.06°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	7380	
Independent reflections	7380 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 25.06°	99.0 %	
Max. and min. transmission	0.8958 and 0.8494	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7380 / 0 / 526	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0814	
R indices (all data)	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0857	
Largest diff. peak and hole	0.643 and -0.271 e.Å <sup>-3</sup>	

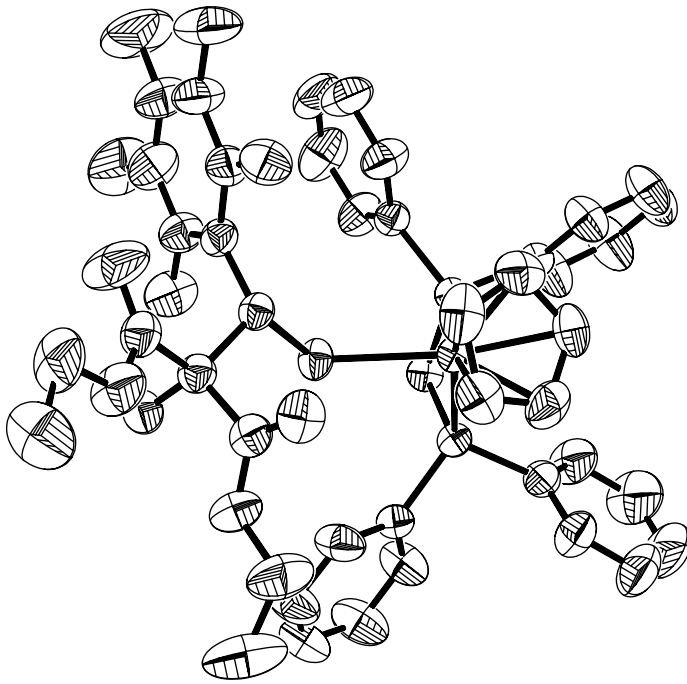


Abbildung 53: Schwingungsellipsoide für eich1

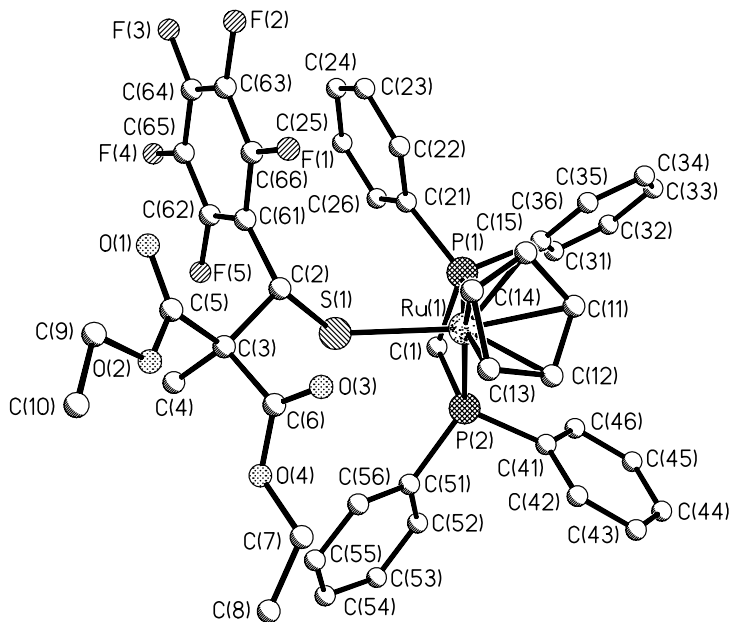


Abbildung 54: Nummerierung für eich1

Struktur von [CpRu(dppm)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[CH(CN)<sub>2</sub>])] (**73**)

Tabelle 60: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3eich.

Identification code	3eich	
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>29</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> RuS	
Formula weight	899.78	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 34.5261(18) Å	α = 90°.
	b = 14.3093(7) Å	β = 102.5970(10)°.
	c = 16.6459(9) Å	γ = 90°.
Volume	8025.8(7) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.489 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.582 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3632	
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.21 to 25.38°.	
Index ranges	-41<=h<=41, -17<=k<=17, -20<=l<=20	
Reflections collected	58413	
Independent reflections	7355 [R(int) = 0.0571]	
Completeness to theta = 25.38°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7355 / 0 / 494	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.075	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.1115	
R indices (all data)	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1159	
Largest diff. peak and hole	1.620 and -2.041 e.Å <sup>-3</sup>	

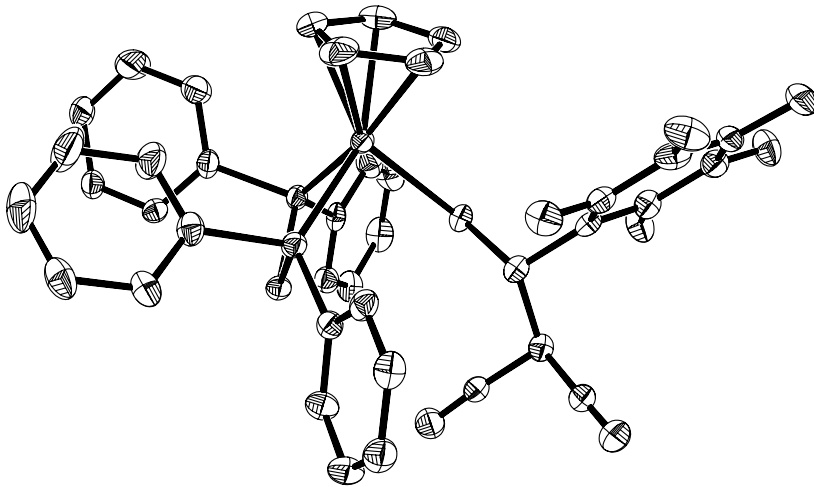


Abbildung 55: Schwingungsellipsoide für 3eich

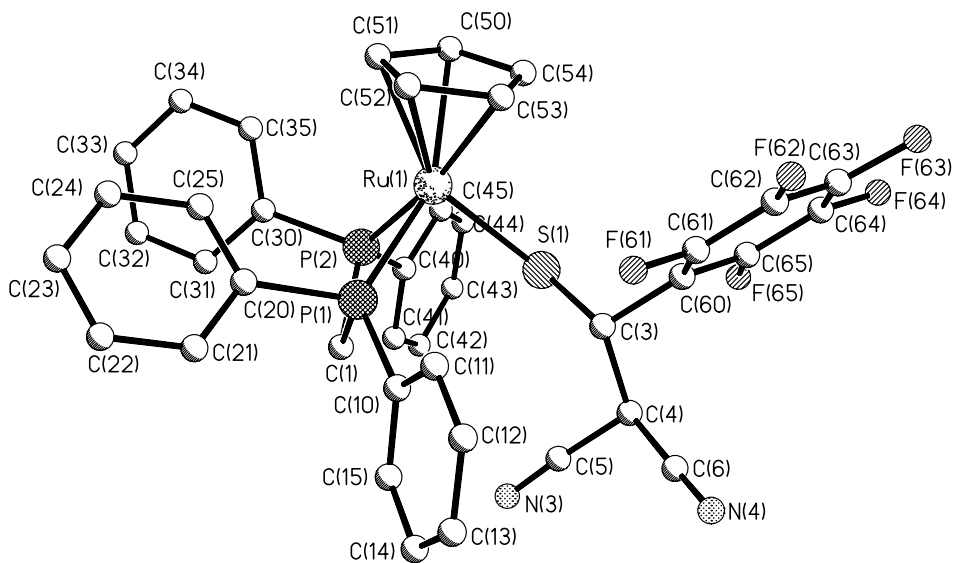


Abbildung 56: Nummerierung für 3eich

Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>])] (**78**)

Tabelle 61: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 25eich.

Identification code	25eich	
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>42</sub> OP <sub>2</sub> RuS	
Formula weight	769.84	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.8690(8) Å	α = 81.0760(10)°.
	b = 13.1912(10) Å	β = 71.6160(10)°.
	c = 13.6445(10) Å	γ = 83.2390(10)°.
Volume	1829.0(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.398 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.606 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	796	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.59 to 28.21°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -17<=k<=17, -18<=l<=17	
Reflections collected	41569	
Independent reflections	8420 [R(int) = 0.0240]	
Completeness to theta = 28.21°	93.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8420 / 0 / 479	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.072	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0671	
R indices (all data)	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0683	
Largest diff. peak and hole	0.440 and -0.475 e.Å <sup>-3</sup>	

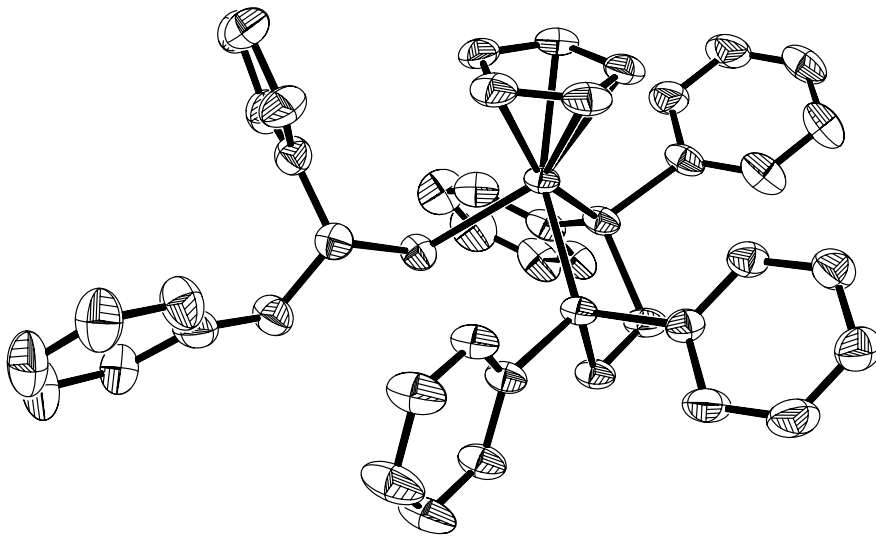


Abbildung 57: Schwingungsellipsoide für 25eich

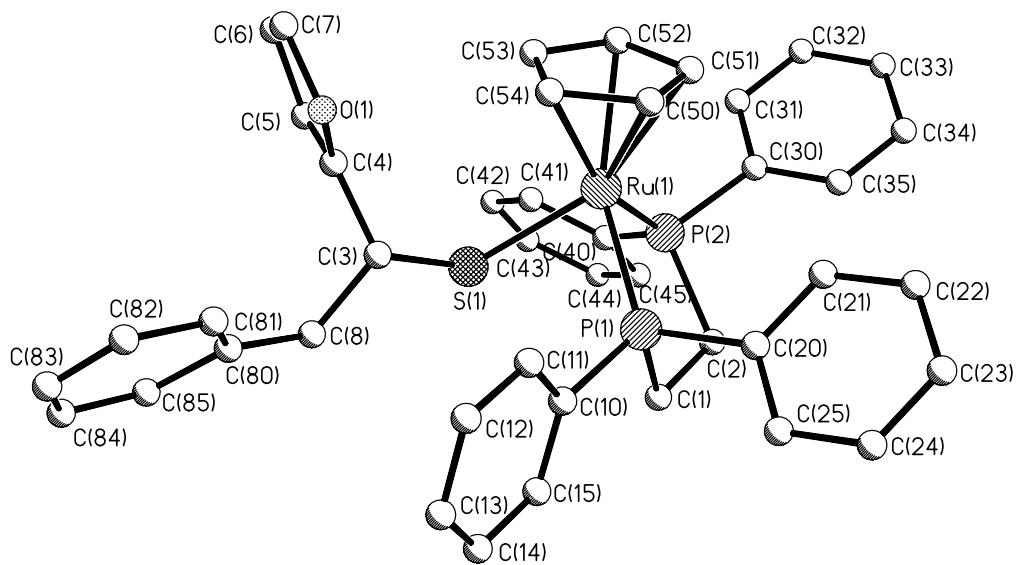


Abbildung 58: Nummerierung für 25eich

Struktur von [CpRu(P[C(H)P](SC)(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] (**79**)

Tabelle 62: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 09eich.

Identification code	09eich	
Empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>27</sub> F <sub>5</sub> P <sub>2</sub> RuS	
Formula weight	761.66	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.1376(19) Å	α = 90°.
	b = 28.353(6) Å	β = 99.595(4)°.
	c = 12.360(3) Å	γ = 90°.
Volume	3157.5(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.602 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.721 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1536	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.44 to 28.25°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -37 ≤ k ≤ 37, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	53168	
Independent reflections	7408 [R(int) = 0.0361]	
Completeness to theta = 28.25°	94.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7408 / 0 / 415	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.329	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1057	
R indices (all data)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1069	
Largest diff. peak and hole	0.693 and -0.746 e.Å <sup>-3</sup>	

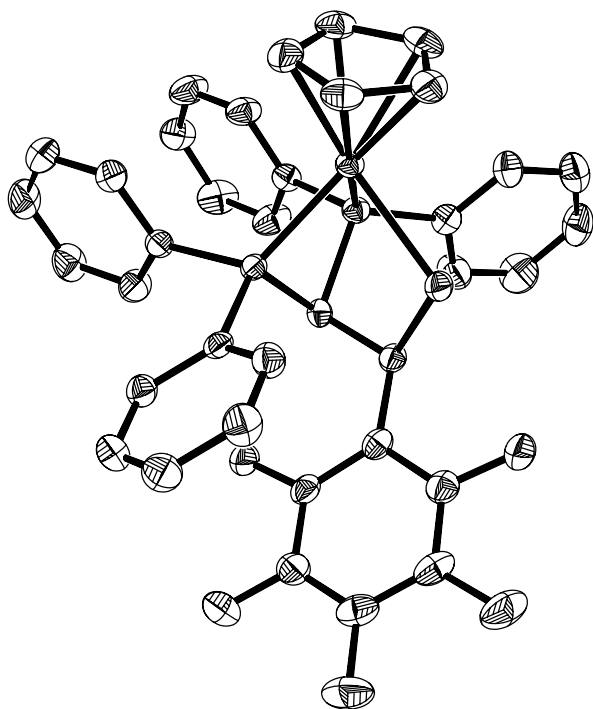


Abbildung 59: Schwingungsellipsoide für 09eich

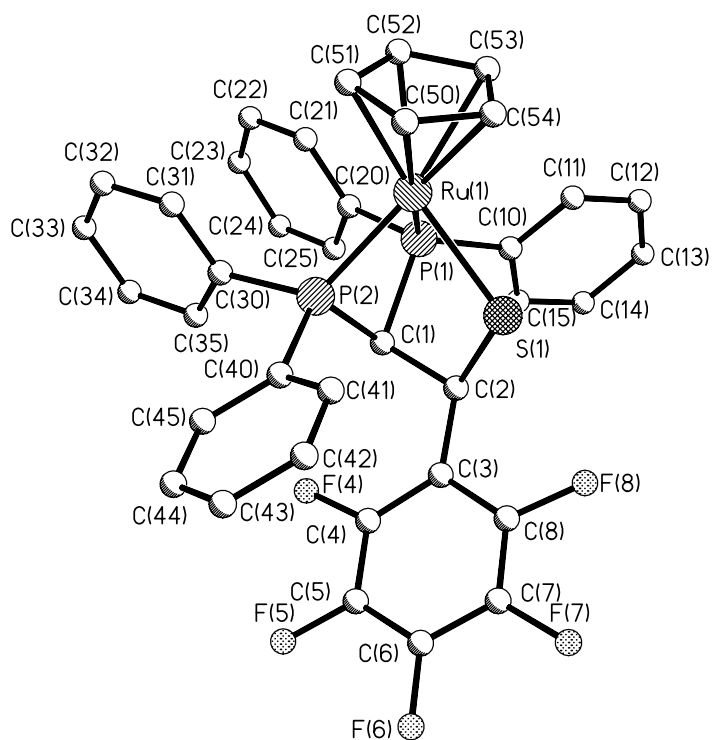


Abbildung 60: Nummerierung für 28eich



Struktur von [CpRu(dppe)(SC(H)-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>[C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N)]) (83)

Tabelle 63: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 35eich.

Identification code	35eich	
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>1.50</sub> F <sub>5.50</sub> N <sub>0.50</sub> P <sub>1.50</sub> Ru <sub>0.50</sub> S <sub>0.50</sub>	
Formula weight	603.15	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.6055(11) Å	α = 94.403(2)°.
	b = 13.4767(13) Å	β = 104.383(2)°.
	c = 17.4364(17) Å	γ = 97.056(2)°.
Volume	2605.3(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.538 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.662 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1224	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.21 to 25.35°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -16<=k<=16, 0<=l<=20	
Reflections collected	9499	
Independent reflections	9499 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 25.35°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9499 / 76 / 636	
Goodness-of-fit on F2	1.045	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1291	
R indices (all data)	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1321	
Largest diff. peak and hole	0.962 and -1.102 e.Å <sup>-3</sup>	

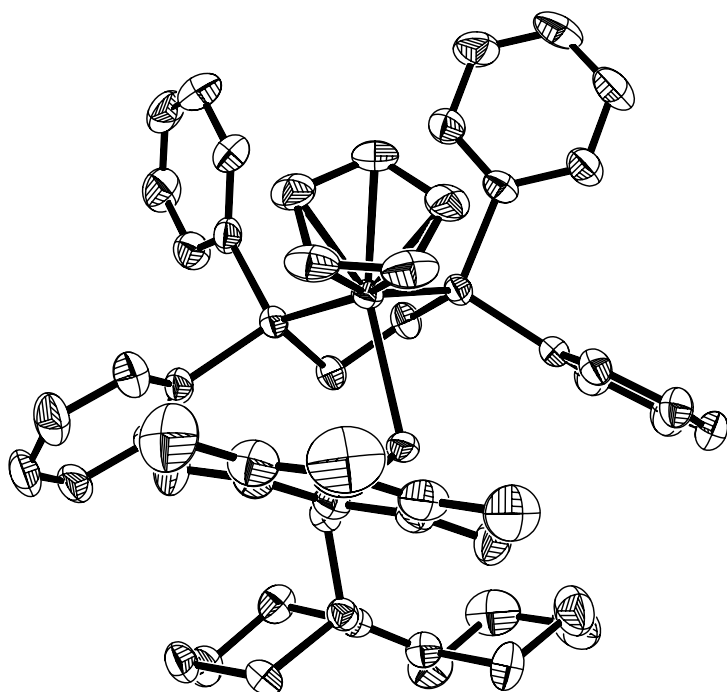


Abbildung 61: Schwingungsellipsoide für 35eich

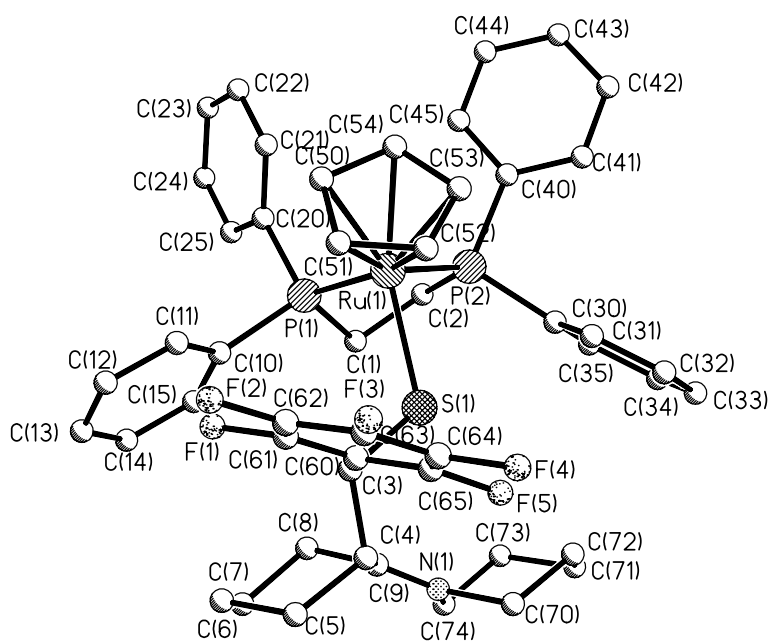


Abbildung 62: Nummerierung für 35eich

## Lebenslauf

Christian Eichhorn geb. 01.11.1972 in Würzburg

### Schule:

1979 - 1983 Scherenberg Grundschule in Dettelbach  
1983 - 1992 Armin Knab - Gymnasium in Kitzingen (Abitur Juni 1992)

### Wehrdienst:

Okt. 1992 – Sep. 1993 2 Fm. Kompanie/12 Pz. Div. Veitshöchheim

### Studium:

Nov. 1993 Beginn des Studiums der Chemie an der Julius-  
Maximilians-Universität Würzburg  
Okt. 1996 Diplom-Vorprüfung  
Juli 1999 Diplom-Hauptprüfung  
Aug. 1999 - Mai. 2000 Diplomarbeit im Institut für Anorganischer Chemie  
unter Anleitung von Prof. W. A. Schenk zum Thema:  
Synthese und Reaktionen von Thioaldehyd und  
Thioketon - Komplexen des Rutheniums  
Sep. 2000 - Aug. 2003 Anfertigung der Dissertation im gleichen Arbeitskreis

### Studienbegleitende Tätigkeiten:

Jul. 1999 - Mai. 2000 Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für  
Anorganische Chemie  
Jul. 2000 - Aug. 2000 Freier Mitarbeiter für die BASF Ag Ludwigshafen  
Okt. 2000 - März 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für  
Anorganische Chemie

Dettelbach den .....

.....