

Kooperative Si–H-Bindungsaktivierung an einem Ru–S-Komplex mit axial chiralem Rückgrat: Anwendung in katalytischen asymmetrischen Reduktionen

vorgelegt von
Master of Science
Simon Wübbolt
aus Vechta

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Lerch
Gutachter: Prof. Dr. Martin Oestreich
Gutachter: Prof. Dr. Philipp Heretsch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 11.12.2017

Berlin 2018

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit von Februar 2014 bis Oktober 2017 unter der Anleitung von Prof. Dr. MARTIN OESTREICH angefertigt.

Prof. Dr. MARTIN OESTREICH danke ich für die interessante, herausfordernde Themenstellung und die exzellente Betreuung, die ein freies und kreatives Arbeiten ermöglichte.

Prof. Dr. PHILIPP HERETSCH danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Prof. Dr. MARTIN LERCH für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Den analytischen Abteilungen der TU Berlin gebührt Dank für ihre Hilfe: Dr. SEBASTIAN KEMPER und SAMANTHA VOGES von der NMR-Abteilung, Dr. MARIA SCHLANGEN-AHL und MARC GRIFFEL für massenspektrometrische Charakterisierungen sowie Dr. ELISABETH IRRAN und PAULA NIXDORF für röntgenographische Charakterisierungen. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Chemie für die alltäglichen Dinge.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe Oestreich möchte ich mich herzlich für die gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb des Labors bedanken. MARIA VOGLER und JULIEN FUCHS danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. Besonderer Dank gebührt Dr. MODHU S. MAJI für die hervorragenden Vorarbeiten zum gemeinsamen Projekt. FRANCIS FORSTER und Dr. QIN YIN danke ich für den gemeinsamen Aufbau des „Top Lab“, die gute Laboratmosphäre und angeregte Diskussionen. Dr. HENDRIK KLARE danke ich für die guten Hilfestellungen und wissenschaftlichen Diskussionen.

Ein ganz besonderer Dank gilt CAROLIN FOPP, LUKAS OMANN und JULIEN FUCHS für ihre Freundschaft und die gemeinsam durchlebte Zeit auf und in unterschiedlichen (Aggregat)zuständen. Zudem möchte ich FRANCIS FORSTER und PHILLIP POMMERENING von der „Bratwurstbande“ für die gemeinsamen Grunewaldausflüge danken.

Ebenso möchte ich mich bei den „Guten“, den „Visbeker Losern“, GERO, LISA, SIMON, BIRGER, MIRIAM, MALIN, DENISE und all meinen anderen Freunden für die umfangreiche Unterstützung, guten Gespräche und erheiternde Ablenkung bedanken.

Zu guter Letzt danke ich meinem Vater für die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- [1] „*Catalytic Electrophilic C–H Silylation of Pyridines Enabled by Temporary Dearomatization*”,
S. Wübbolt, M. Oestreich,
Angew. Chem. **2015**, *127*, 16103–16106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**,
54, 15876–15879.
- [2] „*A Tethered Ru–S Complex with an Axial Chiral Thiolate Ligand for Cooperative Si–H Bond Activation: Application to Enantioselective Imine Reduction*”,
S. Wübbolt, M. S. Maji, E. Irran, M. Oestreich,
Chem. Eur. J. **2017**, *23*, 6213–6219.
- [3] „*Exhaustive Chemoselective Reduction of Nitriles by Catalytic Hydrosilylation*”,
S. Wübbolt, M. Oestreich,
Synlett **2017**, *28*, 2411–2414.

Posterpräsentationen und Vorträge:

S. Wübbolt, M. Oestreich, “*Breaking the Aromaticity for Formal S_EAr of Pyridines with Catalytically Generated Silicon Electrophiles*”, Poster, 20th Lecture Conference of the Liebig-Association of Organic Chemistry, ORCHEM 2016, Weimar (Germany), September 5–7, **2016**.

S. Wübbolt, “*Temporary Dearomatization as Tool for a Formal S_EAr on Pyridines with Silicon Electrophiles*”, Kurzvortrag, 253rd ACS National Meeting & Exposition, San Francisco (USA), April 2–6, **2017**.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation widmet sich der simultanen Erzeugung von Siliciumelektrophilen und den entsprechenden Metallhydriden für die asymmetrische Katalyse durch kooperative Si-H-Bindungsaktivierung entlang einer Ruthenium-Schwefel-Bindung.

Mit Hilfe heterolytischer Si-H-Bindungsspaltung mit Rutheniumthiolatkomplexen können Hydrosilane in ein schwefelstabilisiertes Silyliumion und ein Rutheniumhydrid überführt werden. Mit diesem System wurde bereits eine Reihe von Hydrosilylierungsreaktionen und dehydrierenden Kupplungen verwirklicht, wobei Letztere überwiegen. Eine der von diesem Katalysatorsystem ermöglichten Hydrosilylierungsreaktionen ist die 1,4-selektive Reduktion von Pyridinen. Das Ziel der vorliegenden Dissertation war die Entwicklung einer asymmetrischen Variante dieser Reaktion. Dazu wurde ein axial chiraler, binaphthylbasierter Rutheniumthiolatkomplex synthetisiert. Mit diesem Komplex wurde in der 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen in einem Beispiel ein Enantiomerenüberschuss von 11% erzielt. Die Katalyse verlief jedoch deutlich unselektiver als in den vorherigen Arbeiten und lieferte mehrere nicht identifizierbare Nebenprodukte. Da 1,4-Dihydropyridine instabil sind und sich nicht durch herkömmliche Methoden aufreinigen lassen, ist der bestimmte Enantiomerenüberschuss nicht vollends gesichert. Die mit dem binaphthylbasierten Rutheniumthiolatkomplex erzielten Ergebnisse in der 1,4-Reduktion von Pyridinen blieben somit insgesamt hinter unseren Erwartungen zurück, dennoch konnte das Enantioinduktionsvermögen des Katalysators in der Hydrosilylierung von Iminen dokumentiert werden.

Im Zuge der Arbeiten an der asymmetrischen 1,4-Hydrosilylierung wurde eine C-5-selektive C-H-Silylierung von Pyridinen entdeckt. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Substratbreite für diese Transformation ausgelotet. Während Phenyl- und Alkylsubstituenten in 2-Position in der Regel toleriert wurden, lieferten Substrate mit Substituenten in 3-Position, 3-Picolin ausgenommen, komplexe Produktgemische. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dieser Reaktion um eine Abfolge bestehend aus einer 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen gefolgt von einer dehydrierenden Kupplung in α -Position der *N*-silylierten Enaminzwischenstufe mit Siliciumelektrophilen und abschließender Retrohydrosilylierung handelt.

Des Weiteren wurde im Laufe der vorliegenden Dissertation eine chemoselektive Hydrosilylierung von Nitrilen zu Iminen oder Aminen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe entwickelt. Durch die Wahl des Hydrosilanes wurde unabhängig von den verwendeten Äquivalenten entweder eine partielle oder eine erschöpfende Reduktion hervorgerufen. So lieferte die Verwendung von Et_3SiH ausschließlich die entsprechenden Imine, mit Me_2PhSiH hingegen wurden die Amine erhalten. Abschließend wurde die Substratbreite für diese beiden Reaktionen gezeigt.

ABSTRACT

The present thesis is dedicated to the simultaneous generation of silicon electrophiles and metal hydrides for asymmetric catalysis by cooperative Si–H bond activation across a ruthenium–sulfur bond.

By the heterolytic cleavage of Si–H bonds with ruthenium thiolate complexes, hydrosilanes are transformed into a sulfur-stabilized silylium ion and the corresponding ruthenium hydride. With this system, a number of hydrosilylations as well as dehydrogenative couplings have been realized. One of the hydrosilylations enabled by this setup is the 1,4-selective reduction of pyridines. The aim of the present thesis was to develop an asymmetric version of this transformation. Therefore, an axial-chiral, binaphthyl-based ruthenium thiolate complex was synthesized. Using this complex in the 1,4-hydrosilylation of pyridines led to an enantiomeric excess of 11% in one example. However, this reaction was, compared to the previous system, rather unselective and led to several unidentified byproducts. Due to the instability of the 1,4-dihydropyridine product, purification by common methods was not possible and, as a result, the obtained enantiomeric excess is not secured. The results of the asymmetric 1,4-reduction of pyridines with the binaphthyl-based ruthenium thiolate complex did not fulfill our expectations; however, its ability to induce enantioselectivity was demonstrated in the asymmetric reduction of imines.

During the work on the asymmetric 1,4-hydrosilylation, a C-5-selective C–H silylation of pyridines was found. After optimization of the reaction conditions, the substrate scope for this transformation was demonstrated. While phenyl and alkyl substituents in 2-position were tolerated, substrates with substituents in 3-position, except 3-picoline, gave complex reactions mixtures. ¹H NMR-spectroscopic studies showed that this transformation is the result of a reaction sequence consisting of a 1,4-hydrosilylation of pyridines followed by dehydrogenative coupling in α -position of the *N*-silylated enamine intermediate with silicon electrophiles and a retrohydrosilylation.

Furthermore, during the present dissertation, a chemoselective hydrosilylation of nitriles to imines or amines catalyzed by ruthenium thiolate complexes was developed. Depending on the hydrosilane employed, irrespective of the used equivalents, either a partial or an exhaustive reduction was observed. The use of Et₃SiH gave the corresponding imines while Me₂PhSiH led to the amines. Finally, the substrate scope for both transformations was demonstrated.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1	Einleitung	1
1.1	Die unterschiedlichen Strategien der Si–H-Bindungsaktivierung	2
1.2	Kooperative Bindungsaktivierung an [M]–N-Bindungen	6
1.3	Kooperative Bindungsaktivierung an [M]–O-Bindungen	13
1.4	Kooperative Bindungsaktivierung an [M]–S-Bindungen	14
1.5	Kooperative Si–H-Bindungsaktivierung mit Rutheniumthiolatkomplexen	17
1.6	1,4-Selektive Hydrosilylierung von Pyridinen	20
1.7	Problemstellung und Zielsetzung	22
2	Synthese eines Rutheniumthiolatkomplexes mit axial chiralem Rückgrat zur kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung	25
2.1	Synthese und Charakterisierung von Rutheniumthiolatkomplex [(<i>R</i>)- 35] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻	25
2.2	NMR-spektroskopische Untersuchung zur Diastereoselektivität der Si–H-Bindungsaktivierung mit [(<i>R</i>)- 35] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻	35
2.3	Fazit	37
3	Anwendung des axial chiralen Rutheniumthiolatkomplexes in der asymmetrischen Katalyse	39
3.1	Experimente zur asymmetrischen 1,4-Reduktion von Pyridinen	39
3.2	Experimente zur Erhöhung der Produktstabilität von 1,4-Dihydropyridinen	43
3.3	Hydrosilylierung von Iminen katalysiert durch den chiralen Rutheniumthiolatkomplex [(<i>R</i>)- 35] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻	45
3.4	Hydrosilylierung von Ketonen katalysiert durch den chiralen Rutheniumthiolatkomplex [(<i>R</i>)- 35] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻	49
3.5	Kinetische Racematspaltung von Alkoholen durch dehydrierende Si–O-Kupplung mit dem chiralen Rutheniumthiolatkomplex [(<i>R</i>)- 35] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻	50
3.6	Fazit	51
4	Benzyliche C–H-Silylierung von Pyridinen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe	53
4.1	Einleitung	53
4.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen	55
4.3	Fazit	58

5 C-5-selektive C–H-Silylierung von substituierten Pyridinen	59
5.1 Einleitung	59
5.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen	63
5.3 Untersuchung der Substratbreite der C-5-selektiven C–H-Silylierung von substituierten Pyridinen	64
5.4 Experimente zur Untersuchung des Mechanismus	66
5.5 Fazit.....	70
6 Erschöpfende und partielle Reduktion von Nitrilen mit Hydrosilanen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe	71
6.1 Einleitung	71
6.2 Untersuchung der Hydrosilylierung von Nitrilen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe	74
6.3 Untersuchung der Substratbreite der Hydrosilylierung von Nitrilen zu Aminen oder Iminen katalysiert durch [27a] ⁺ [BAr ^F ₄] [–]	77
6.4 Fazit.....	83
7 Zusammenfassung.....	85
7.1 Synthese und Charakterisierung von Rutheniumthiolatkomplex [(<i>R</i>)- 35] ⁺ [BAr ^F ₄] [–]	85
7.2 Anwendung des axial chiralen Rutheniumthiolatkomplexes [(<i>R</i>)- 35] ⁺ [BAr ^F ₄] [–] in der asymmetrischen Katalyse	87
7.3 C-5-selektive C–H-Silylierung von substituierten Pyridinen	88
7.4 Erschöpfende und partielle Reduktion von Nitrilen mit Hydrosilanen katalysiert durch [27a] ⁺ [BAr ^F ₄] [–]	88

EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Arbeitsweise	93
2 Allgemeine Arbeitsvorschriften	99
2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung 2- oder 3-Aryl-substituierter Pyridine (AAV 1) ^{II}	99
2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur enantioselektiven Reduktion von Iminen mit [(<i>R</i>)- 35] ⁺ [BAr ^F ₄] [–] (AAV 2)	100
2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur C–H-Bindungssilylierung von Pyridinen (AAV 3)	100
2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Nitrilen zu Aminen mit [27a] ⁺ [BAr ^F ₄] [–] (AAV 4)	101

2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Nitrilen zu Iminen mit [27a]⁺[BAr^F₄]⁻ (AAV 5)	101
3	Beschreibung der Experimente	103
3.1	Darstellung der Rutheniumthiolatkomplexe	103
3.2	Synthese des axial chiralen Rutheniumthiolatkomplexes	108
3.3	Experimente zur enantioselektiven 1,4-Reduktion von Pyridinen	134
3.4	Enantioselektive Reduktion von Iminen und Ketonen	138
3.5.	C-5-selektive C–H-Silylierung von substituierten Pyridinen	149
3.6	TBDPS-Schützung von Hydroxybenzonnitrilen	169
3.7	Erschöpfende Reduktion von Nitrilen katalysiert durch [27a]⁺[BAr^F₄]⁻	172
3.8	Partielle Reduktion von Nitrilen zu Iminen katalysiert durch [27a]⁺[BAr^F₄]⁻	188

ANHANG

A1	Kristallstrukturdaten	195
A1.1	Rutheniumchloridkomplex (<i>R</i> , ^{Ru} <i>RS</i>)- 49	195
A2	Abkürzungsverzeichnis	205
A3	Literaturverzeichnis	207

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

Die Aktivierung niedermolekularer Verbindungen ist einer der grundlegenden Prozesse in biologischen Systemen und der modernen Synthesechemie.^[1] Neben Verbindungen wie N₂, O₂, CO_x, NO_x, CH₄ und H₂O ist besonders H₂ aufgrund seines Potenzials als alternativer und sauberer Energiespeicher von Interesse.^[2] Zusätzlich findet Diwasserstoff als Reduktionsmittel in vielen industriellen Prozessen, wie dem HABER-BOSCH-Verfahren, der Hydroformylierung sowie bei Hydrierungen, Anwendung. Alle diese Prozesse setzen eine Aktivierung voraus, da das Diwasserstoffmolekül mit einer Bindungsenergie von +103.25 kcal/mol eine starke Bindung aufweist.^[3] Im Vergleich zu anderen Einfachbindungen ist die Bindung im Diwasserstoffmolekül eine der stärksten.^[4]

Trotz der umfangreichen Anwendungsbereiche elementaren Diwasserstoffs bringt dieser einige Nachteile mit sich. So ist für die meisten Hydrierungen ein Überdruck dieses leicht entzündlichen Gases notwendig.^[5] Dadurch sind zum einen spezielle Druckgefäße notwendig und zum anderen ist es schwierig, eine genaue Stöchiometrie der Reduktionsäquivalente einzuhalten. Dies ist aber gerade für die selektive und partielle Reduktion von beispielsweise Mehrfachbindungen oder Heterocyclen dringend erforderlich. Eine sinnvolle Alternative zur Reduktion mit elementarem Diwasserstoff, mit der diese synthetischen Herausforderungen gelöst werden können, ist die Hydrosilylierung.^[6] Hierzu wird auf Organosiliciumverbindungen mit Si-H-Bindung, den Hydrosilanen, zurückgegriffen.^[7] Da diese Verbindungen in der Regel flüssig sind, lässt sich die Menge an Reduktionsäquivalenten präzise wählen. Des Weiteren sind Hydrosilane einfacher in der Handhabung und zeichnen sich durch eine hohe chemische

[1] *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

[2] a) S. S. Penner, *Energy* **2006**, *31*, 33–43; b) S. E. Hosseini, M. A. Wahid, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *57*, 850–866.

[3] X.-M. Zhang, J. W. Bruno, E. Enyinnaya, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4671–4678.

[4] B. Darwent, *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules (NSRDS-NBS 31)*, National Bureau of Standards, Washington DC, **1970**.

[5] *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

[6] Für Übersichtsartikel zu Hydrosilylierung siehe: a) B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances in Advances in Silicon Science, Vol. 1* (Hrsg.: B. Marciniec), Springer, New York, **2009**; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Diverse Modes of Silane Activation for Hydrosilylation of Carbonyl Compounds in Modern Reduction Methods* (Hrsg.: P. G. Andersson, I. J. Munslow), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 183–207.

[7] Für Übersichtsartikel zu Organosiliciumverbindungen siehe: a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**; b) L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**; d) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**.

Stabilität unter Normalbedingungen aus. Zudem ist die Si–H-Bindung mit ca. +90 kcal/mol im Vergleich zu Diwasserstoff einfacher zu aktivieren.^[8]

1.1 Die unterschiedlichen Strategien der Si–H-Bindungsaktivierung

Die Aktivierung von Si–H-Bindungen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird.^[9,10] Eine Möglichkeit zur Aktivierung bietet die homolytische Bindungsspaltung mithilfe von Radikalen (I→II, Schema 1.1).^[11,12] Die Aktivierung von Hydrosilanen mit Hauptgruppenelement-LEWIS-Säuren, wie beispielsweise dem elektronenarmen Boran $B(C_6F_5)_3$, schwächt die Si–H-Bindung (I→III, Schema 1.1).^[13] Dabei kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten p-Orbital der LEWIS-Säure und dem σ -Orbital der Si–H-Bindung, woraufhin die Elektrophilie am Siliciumatom steigt. Das so entstehende Intermediat III kann sowohl in Hydrosilylierungen als auch in elektrophilen Silylierungsreaktionen eingesetzt werden. Neben der Vorgehensweise mit LEWIS-Säuren lassen sich Hydrosilane auch durch LEWIS-Basen aktivieren.^[14] Dabei erfolgt zunächst ein nukleophiler Angriff der LEWIS-Base am Siliciumatom, woraufhin eine pentakoordinierte Siliciumverbindung entsteht (I→IV, Schema 1.1). Das Addukt IV weist eine höhere LEWIS-Acidität und Hydridonorstärke als die schwach LEWIS-saure Ausgangsverbindung I auf. Das Konzept wirkt zunächst kontraintuitiv, kann aber durch das Prinzip der „LEWIS-Base-Aktivierung einer LEWIS-Säure“ erklärt werden.^[14d] Die Verwendung

^[8] a) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252; b) Lit. [7b]

^[9] Für einen Übersichtsartikel zur Si–H-Bindungsaktivierung siehe: M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260–2294.

^[10] Gute Erörterungen der unterschiedlichen Aktivierungskonzepte von Hydrosilanen bieten die Dissertationen von STAHL und KÖNIGS: a) T. Stahl, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2014**; b) C. D. F. Königs, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2014**.

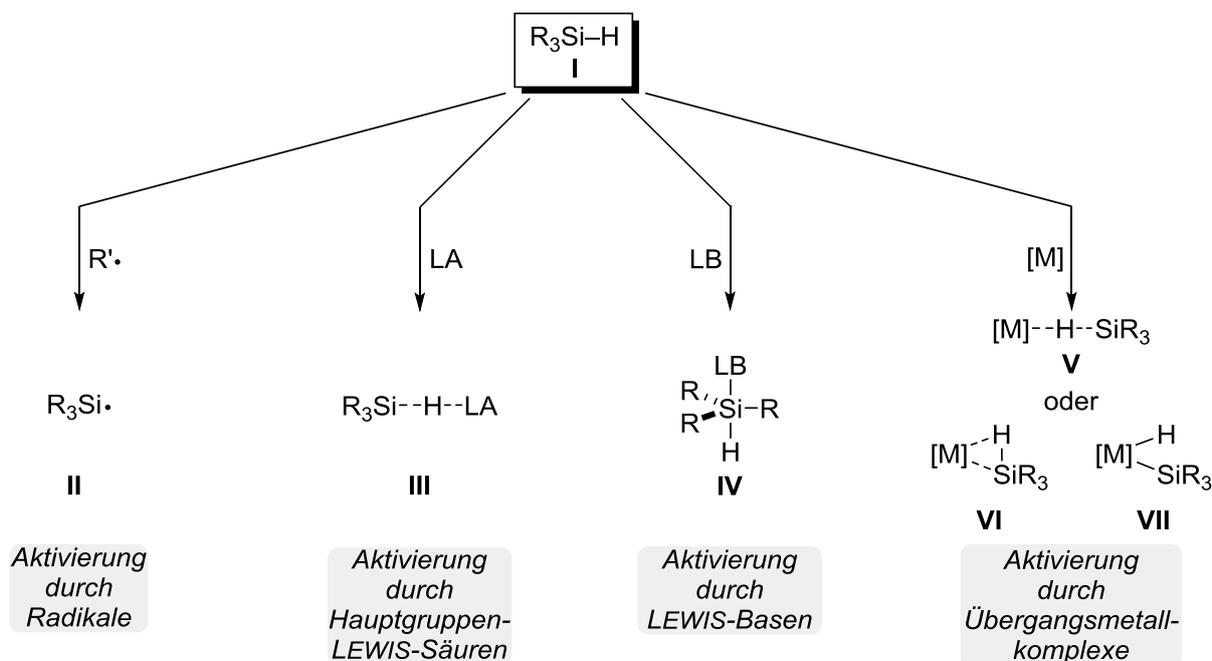
^[11] Für Übersichtsartikel zur Aktivierung durch Radikale siehe: a) C. Chatgililoglu, *Organosilanes in Radical Chemistry*, Wiley, Chichester, **2004**; b) C. Chatgililoglu, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1229–1251; c) M. G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1527–1588.

^[12] Für Beispiele von Carbeninsertion in die Si–H-Bindung siehe: a) G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiéu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447; b) Q. Zhao, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Goddard, E. Lacôte, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9911–9914; c) D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881–8885; d) M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 6201–6208; e) K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton. Trans.* **2013**, *42*, 11035–11038; f) K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 3318–3325; g) C. Mohapatra, P. P. Samuel, B. Li, B. Niepötter, C. J. Schürmann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Maity, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1953–1955.

^[13] a) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 1–76; b) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262; c) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5216–5218; d) M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220.

^[14] a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448; b) M. Kira, L. C. Zhang in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K. Akiba), Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 147–169; c) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 1727–1747; d) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.

von Übergangsmetallkomplexen ist die gängigste Methode zur Aktivierung von Si–H-Bindungen.^[15] Diese umfasst sowohl die η^1 -Koordination des Hydrosilans an ein Übergangsmetall (I \rightarrow V, Schema 1.1) als auch verschiedene nicht klassische Wechselwirkungen (VI) und reichen bis hin zum vollständigen Bindungsbruch durch die oxidative Addition des Hydrosilans an einen Übergangsmetallkomplex (I \rightarrow VII, Schema 1.1).



Schema 1.1: Unterschiedliche Möglichkeiten der Si–H-Bindungsaktivierung.

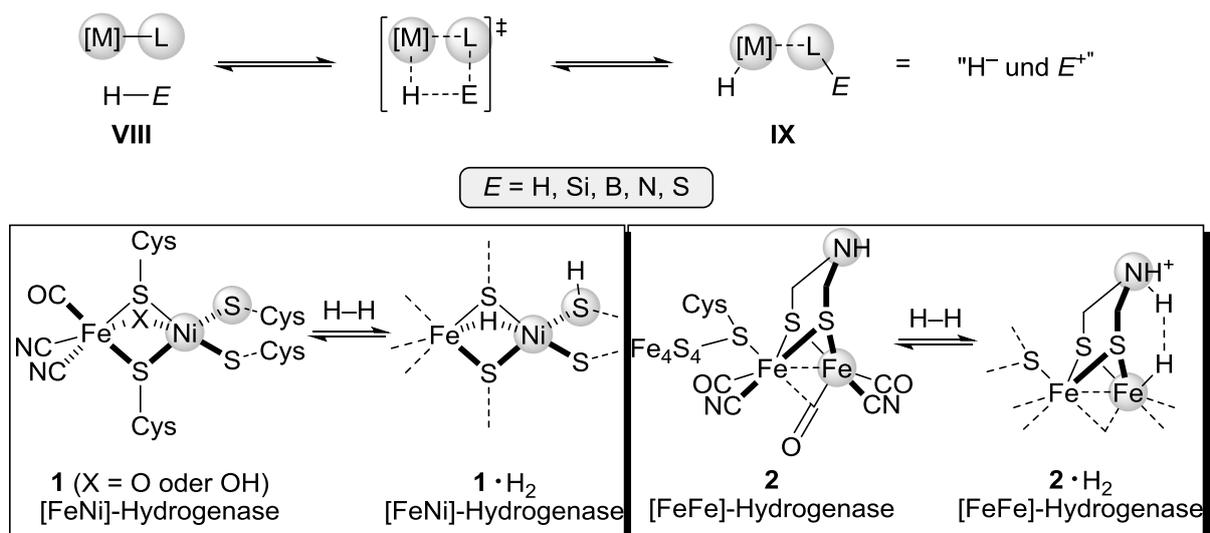
Eine weitere sehr effiziente Methode, die es ermöglicht sowohl Hydrosilane als auch Diwasserstoff zu aktivieren, ist die Bindungsaktivierung mittels eines kooperativen Metall–Ligand-Systems.^[16] Dabei nimmt sowohl das Metallzentrum als auch der Ligand in einer reversiblen Reaktion an der Aktivierung einer E–H-Bindung teil (VIII \rightarrow IX, Schema 1.2, oben). Somit ergibt sich das aktive Zentrum eines solchen Katalysators aus dem gemeinsamen Wirken dieser beiden Komponenten. Ein Beispiel für ein solches Zusammenspiel ist die Bindungsaktivierung an einer Metall–Ligand-Bindung, welche sich aus einem Lewis-sauren Metallzentrum und einem Lewis-basischen Liganden zusammensetzt. Dabei bilden die beiden Kooperationspartner eine Art metallbasiertes frustriertes Lewis-Paar (FLP).^[17] Die Natur greift

^[15] Für Übersichtsartikel zur Aktivierung von Hydrosilanen mit Übergangsmetallkomplexen siehe: a) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435; b) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071; c) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.

^[16] Für Übersichtsartikel zur kooperativen Katalyse siehe: a) L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1258–1269; b) *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**; c) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273; d) H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814–1818.

^[17] Für einen Übersichtsartikel zu metallbasierten frustrierten Lewis-Paaren siehe: S. R. Flynn, D. F. Wass, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2574–2581.

vor allem in Hydrogenasen auf dieses Prinzip zurück.^[18] Zwei Gruppen dieser Enzymklasse waren in den letzten Jahren das Ziel intensiver Forschung, die [FeNi]-Hydrogenasen **1** (Schema 1.2, unten links) sowie die [FeFe]-Hydrogenasen **2** (Schema 1.2, unten rechts). Bei den heterodimeren [FeNi]-Hydrogenasen **1** besteht das aktive Zentrum aus einer schwefelverbrückten Eisen-Nickel-Einheit. Das Nickelzentrum wird zusätzlich von zwei weiteren cysteinstämmigen Thiolliganden koordiniert. Entlang dieser Ni–S-Bindung kann Diwasserstoff aktiviert und dabei in ein Nickelhydrid und einen protonierten Schwefelliganden überführt werden ($1 \rightarrow 1 \cdot H_2$, Schema 1.2, oben links). Dabei koordiniert vermutlich zunächst das Diwasserstoffmolekül an das Nickelzentrum, woraufhin es durch kooperative Bindungsaktivierung gespalten wird. Die [FeFe]-Hydrogenasen **2** funktionieren zwar ähnlich, jedoch wird hier der Diwasserstoff nicht entlang einer Bindung gespalten, sondern nach Koordination an eines der Eisenzentren von einer intramolekularen Aminogruppe deprotoniert ($2 \rightarrow 2 \cdot H_2$, Schema 1.2, oben rechts).^[19] In der modernen Chemie wird sich dieses Prinzips bedient, und so wurden eine Reihe von Katalysatoren zur kooperativen Bindungsaktivierung, insbesondere für die Aktivierung von Diwasserstoff, entwickelt.^[16]



Schema 1.2: Das Prinzip der kooperativen Bindungsaktivierung und Beispiele aus der Natur.

^[18] Für Übersichtsartikel zu Hydrogenasen siehe: a) D. Schilter, J. M. Camara, M. T. Huynh, S. Hammes-Schiffer, T. B. Rauchfuss, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8693–8749; b) W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081–4148; c) C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274; d) P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414–4435.

^[19] M. Winkler, J. Esselborn, T. Happe, *Biochim. Biophys. Acta.* **2013**, *1827*, 974–985.

Da die Si–H-Bindung polarisiert ist,^[20] mündet eine heterolytische Spaltung von Hydrosilanen mittels kooperativer Metall–Ligand-Systeme in der Generierung eines silylierten Liganden und eines Metallhydrids, welches für Reduktionsreaktionen genutzt werden kann.^[21] Während eine große Anzahl zum Teil sehr effizienter Katalysatoren für die kooperative Bindungsaktivierung von Diwasserstoff existiert, sind die Beispiele für eine ähnliche Aktivierung von Hydrosilanen beschränkt.^[16] Die Kombination aus den Vorteilen von kooperativen Metall–Ligand-Systemen und den Vorteilen von Hydrosilanen als Reduktionsmittel verspricht jedoch eine hohe Kontrolle in partiellen Reduktionen von Mehrfachbindungen und Heterocyclen. Daher beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der kooperativen Bindungsaktivierung von Hydrosilanen und deren Verwendung in Reduktionsreaktionen. Die für diese Aktivierung geeigneten Komplexe setzen sich zumeist aus einem Metallzentrum und einem über ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatombundenen Liganden zusammen. Entlang dieser Metall–Heteroatom-Bindung können dann Hydrosilane in Metallhydride und silylierte Liganden gespalten werden. Die so erhaltene Kombination aus Metallhydrid und Silylfragment kann anschließend für Reduktionsreaktionen genutzt werden. Handelt es sich bei dem kooperativen System um eine Metall–Heteroatom-Einfachbindung oder um einen nicht verbrückten Liganden kommt es nach der Bindungsaktivierung zu einer Abdissoziation des silylierten Liganden.^[22,23] Dies ist besonders in der asymmetrischen Katalyse ungünstig, da die chirale Information mit dem Liganden verloren gehen könnte. Daher sind besonders Motive interessant, in denen die Metall–Ligand-Einheit intakt bleibt. In den folgenden Abschnitten werden unterschiedliche kooperative Metall–Ligand-Systeme sowie deren Reaktivität vorgestellt.

^[20] Die Bindung ist durch die Elektronegativitätsdifferenz nach PAULING zwischen Silicium (EN = 1.9) und Wasserstoff (EN = 2.2) polarisiert.

^[21] Für inverse Beispiele, in denen eine [M]–Si-Bindung entsteht siehe: a) M. A. Rankin, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6390–6391; b) M. A. Rankin, D. F. MacLean, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. D. Lumsden, M. Stradiotto, *Organometallics* **2009**, *28*, 74–83; c) J. Weismann, V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14909–14912; d) J. Weismann, R. Waterman, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3846–3855; e) E. A. LaPierre, W. E. Piers, D. M. Spasyuk, D. W. Bi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1361–1364; f) C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9048–9051.

^[22] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) X. L. Luo, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527–2535; b) S. Bourg, R. J. P. Corriu, M. Enders, J. J. E. Moreau, *Organometallics* **1995**, *14*, 564–566; c) X. Verdaguer, U. E. W. Lange, M. T. Reding, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6784–6785; d) X. Liu, Z. Wu, Z. Peng, Y.-D. Wu, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5350–5351.

^[23] Verwandt ist die Cu–H-Katalyse: S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504.

1.2 Kooperative Bindungsaktivierung an [M]–N-Bindungen

1.2.1 Die bifunktionalen NOYORI-Katalysatoren

Trotz der berühmten Beispiele aus der Natur für kooperative Metall–Ligand-Systeme, die auf Metall–Schwefel-Bindungen basieren, brachte die Synthesechemie größtenteils Komplexe mit Metall–Stickstoff-Motiv hervor.^[24] Die wohl bekanntesten Katalysatorsysteme, die mit kooperativer Bindungsaktivierung in Verbindung gebracht werden, sind die von IKARIYA und NOYORI entwickelten bifunktionalen Rutheniumkatalysatoren für asymmetrische Reduktionen mit Diwasserstoff und Transferhydrierungen.^[25] Diese Katalysatorsysteme sind so effizient, dass NOYORI im Jahre 2001 für seine Arbeiten zur asymmetrischen Hydrierung mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.^[26] Die Gruppe entwickelte zwei unterschiedliche Katalysatorsysteme, deren Schlüsselmotiv eine Ruthenium–Stickstoff-Bindung bildet (Abbildung 1.1). Zum einen die Rutheniumkomplexe **3**, welche zwei Chiralitätselemente aufweisen (Abbildung 1.1, links). Das Rutheniumzentrum wird in diesen Komplexen jeweils von einem BINAP-Liganden und einem chiralen Diamin koordiniert und die so entstehende Ru–N-Einheit bildet das aktive Zentrum des Katalysators.^[27,28] Der bifunktionale Halbsandwichkomplex **4** trägt ebenfalls einen chiralen Diaminliganden, welcher zusammen mit dem Rutheniumatom das aktive Zentrum bildet (Abbildung 1.1, rechts).^[29] Dieser Katalysatortyp hat sich als besonders aktiv in Transferhydrierungen erwiesen.^[30] Beide Katalysatorsysteme zeigen große Aktivität in der asymmetrischen Reduktion von Ketonen und

^[24] a) T. Ikariya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1–16; b) B. Zhao, Z. Han, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4744–4788.

^[25] Für Übersichtsartikel zu NOYORIS Katalysatoren für die asymmetrische Reduktion siehe: a) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 79–92; b) R. Soni, F. K. Cheung, G. C. Clarkson, J. E. D. Martins, M. A. Graham, M. Wills, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3290–3294; c) C. A. Sandoval, Y. Li, K. Ding, R. Noyori, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1801–1810; d) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393–406; e) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300–1308; f) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2201–2237; g) J.-P. Genet, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 908–918; h) R. N. T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73; i) S. Hashiguchi, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.

^[26] Für Übersichtsartikel zu NOYORIS Vortrag anlässlich der Nobelpreisverleihung siehe: a) R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 15–32; b) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.

^[27] a) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675–2676; für die Entwicklung der stabilen Präkatalysatoren siehe: b) H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703–1707.

^[28] In Abbildung 1.1 sind die stabileren Präkatalysatoren gezeigt.

^[29] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563.

^[30] Für einen Übersichtsartikel zu Transferhydrierungen siehe: D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.

wurden in den letzten Jahren stetig weiterentwickelt, wodurch eine große Vielfalt an Derivaten zur Verfügung steht.^[25,31]

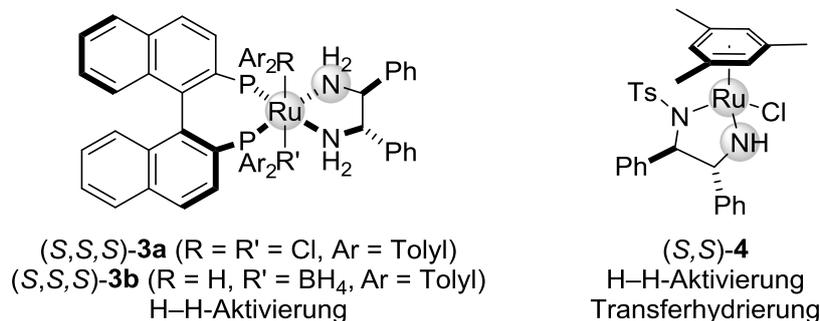
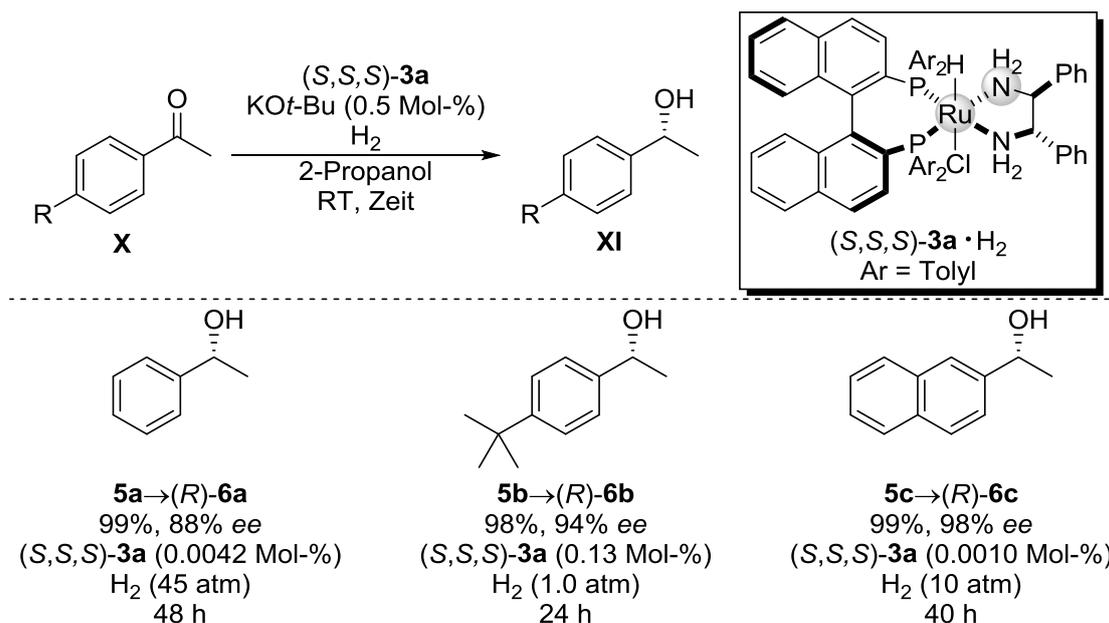


Abbildung 1.1: NOYORI bifunktionale Präkatalysatoren (*S,S,S*)-**3** und (*S,S,S*)-**4**.

Die Effizienz, mit dem das Katalysatorsystem (*S,S,S*)-**3a** acetophenonabgeleitete Ketone reduziert, lässt sich durch die für diese Reaktion notwendige geringe Katalysatorladung veranschaulichen (Schema 1.3).^[32] So konnten NOYORI und Mitarbeiter zeigen, dass sich selbst mit Katalysatorladungen unter 1.0 Mol-% sehr gute Ausbeuten und sehr hohe Enantiomerenüberschüsse erzielen lassen. Im Zuge dieser Untersuchungen war für die Reduktion von Acetophenon (**5a**) nur eine Katalysatorladung von 0.0042 Mol-% notwendig [**5a**→(*R*)-**6a**, Schema 1.3]. Ebenso waren für die Reduktion der Substrate **5b** und **5c** geringe Mengen Katalysator ausreichend [**5b**→(*R*)-**6b** und **5c**→(*R*)-**6c**, Schema 1.3]. Dabei ließen sich die durch die geringen Katalysatorladungen bedingten, verringerten Reaktionsgeschwindigkeiten durch den Druck an Diwasserstoff beeinflussen.

^[31] Unter den bifunktionalen Katalysatoren für Transferhydrierungen haben sich besonders zwischen Diamin und aromatischem Ligand verbrückte Komplexe als effizient erwiesen: a) A. M. Hayes, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7318–7319; b) F. K. K. Cheung, A. M. Hayes, J. Hannedouche, A. S. Y. Yim, M. Wills, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3188–3197; c) D. J. Morris, A. M. Hayes, M. Wills, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7035–7044; d) R. Soni, K. E. Jolley, G. J. Clarkson, M. Wills, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5110–5113; e) R. Hodgkinson, V. Jurčík, A. Zanotti-Gerosa, H. G. Nedden, A. Blackaby, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2014**, *33*, 5517–5524.

^[32] Der aktive Katalysator kann auch *in situ* generiert werden, das System ist dann aber weniger effizient als mit präformierten Komplexen: Lit. [25b].



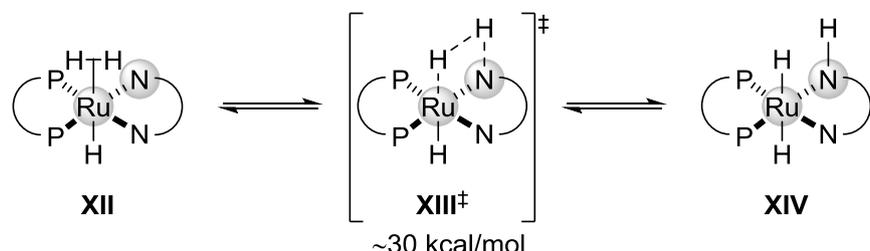
Schema 1.3: Asymmetrische Reduktion von Ketonen mit dem Katalysator (S,S,S)-**3a**.

Lange Zeit wurde angenommen, dass Katalysatorsystem (S,S,S)-**3** Diwasserstoff entlang der Ruthenium–Stickstoff-Bindung spaltet und so für asymmetrische Reduktionen zur Verfügung stellt (Schema 1.4, oben).^[33] Dieser mechanistischen Vorstellung nach koordiniert Diwasserstoff zunächst an das Rutheniumzentrum des aktiven Katalysators und die Verbindung **XII** entsteht (nicht gezeigt). Es wurde angenommen, dass im Anschluss der Übergangszustand **XIII**[‡] durchlaufen wird und so der koordinierende Diwasserstoff mittels der kooperativen Ruthenium–Stickstoff-Bindung gespalten wird, woraufhin das Rutheniumhydrid **XIV** entsteht (**XII**→**XIII**[‡]→**XIV**, Schema 1.4, oben). Dieser Schritt weist Ähnlichkeit zur Bindungsaktivierung durch Hydrogenasen in der Natur auf (vgl. Schema 1.2). Die Gruppe um GORDON schlug nach einer intensiven theoretischen Studie einen überarbeiteten Mechanismus der Bindungsaktivierung mit NOYORI-Katalysatoren vor (Schema 1.4, unten).^[34] Ihren Erkenntnissen nach besteht eine Wasserstoffbrücke zwischen dem basischen reduzierten Substrat und dem Diaminliganden des Komplexes **XV**. Bei hohen Konzentrationen von KO t -Bu können die Protonen am Diaminliganden gegen Kalium ausgetauscht sein. Das Alkoxid kann nun den koordinierten Diwasserstoff deprotonieren und der Komplex **XVII** entsteht (**XV**→**XVI**[‡]→**XVII**, Schema 1.4, unten). Der dabei durchlaufende Übergangszustand **XVI**[‡] ist den Rechnungen von GORDON zufolge mit 11–17 kcal/mol energetisch günstiger als der Übergangszustand **XIII**[‡] mit 30 kcal/mol. Nach Abdissoziation des Produktes entsteht das Rutheniumhydrid **XVIII**, welches für die Reduktion von Ketonen zur Verfügung steht

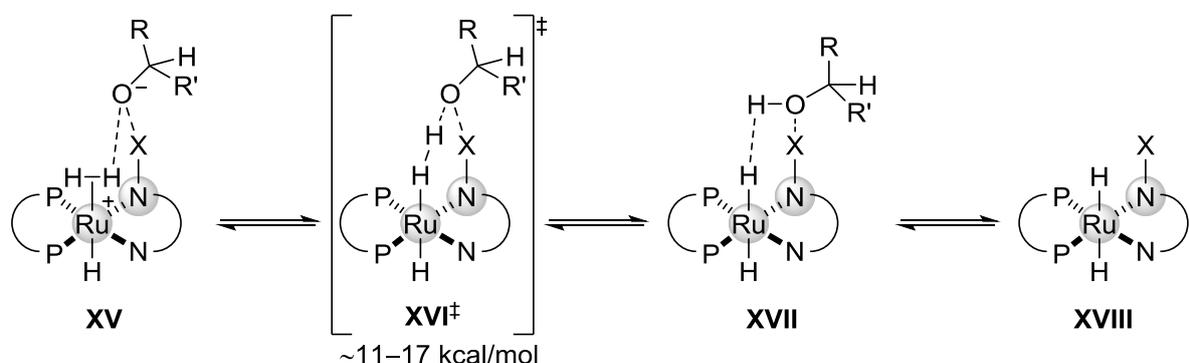
^[33] C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503.

^[34] a) P. A. Dub, N. J. Henson, R. L. Martin, J. C. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3505–3521; b) P. A. Dub, J. C. Gordon, *Dalton. Trans.* **2016**, *45*, 6756–6781; c) P. A. Dub, J. C. Gordon, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6635–6655.

(XVII→XVIII, Schema 1.4, unten). Somit ist der jahrelang angenommene Mechanismus der kooperativen Diwasserstoffspaltung entlang der Ruthenium–Stickstoff-Bindung von NOYORI-Katalysatoren nicht mehr gültig. Das charakteristische Motiv aus Rutheniumzentrum und Diamin lässt sich aufgrund der Wasserstoffbrücke zwischen Alkoxid und Ligand dennoch als kooperativ bezeichnen.



Lange Zeit angenommene Bindungsaktivierung mit NOYORI-Katalysatoren



Bindungsaktivierung mit NOYORI-Katalysatoren nach GORDON

Schema 1.4: Der lange Zeit angenommene Mechanismus zur Bindungsaktivierung mit NOYORI-Katalysatoren **3** (oben) und der überarbeitete Mechanismus nach GORDON (unten). X = H in neutralem Medium und X = K bei hoher Konzentration von KOt-Bu.

1.2.2 Aktivierung von Hydrosilanen mit kooperativen [M]–N-Komplexen

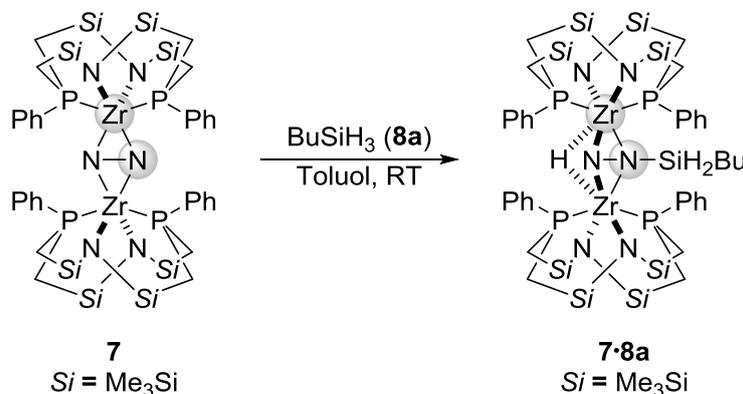
Für die Aktivierung von Hydrosilanen entlang von Metall–Stickstoff-Bindungen gibt es in der Literatur einige wenige Fälle, die nachfolgend beschrieben werden.^[35]

Eines der ersten Beispiele für eine kooperative Si–H-Bindungsaktivierung lieferte FRYZUK mit dem stickstoffverbrückten dimeren Zirconiumkomplex **7** (Gleichung 1.1).^[36] Das primäre Hydrosilan BuSiH₃ (**8a**) wird entlang der Zirconium–Stickstoff-Brücke gespalten und so das

^[35] Für eine kristallographische Momentaufnahme einer kooperativen Hydrosilanaktivierung mit einem Yttriumkomplex siehe: J. Zhou, J. Chu, Y. Zhang, G. Yang, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4243–4246.

^[36] a) M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, 275, 1445–1447; b) H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. D. Fryzuk, J. B. Love, W. W. Seidel, A. Albinati, T. F. Koetzle, W. T. Klooster, S. A. Mason, J. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 523–528.

Hydrosilanaddukt **7·8a** erzeugt (**7**→**7·8a**, Gleichung 1.1), welches durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Ein ähnliches, von FRYZUK entwickeltes System basierend auf Tantal, ist zwar in der Lage Hydrosilane zu aktivieren, das entstehende Metallhydrid geht jedoch umgehend durch die Abspaltung von Diwasserstoff verloren (nicht gezeigt).^[37]

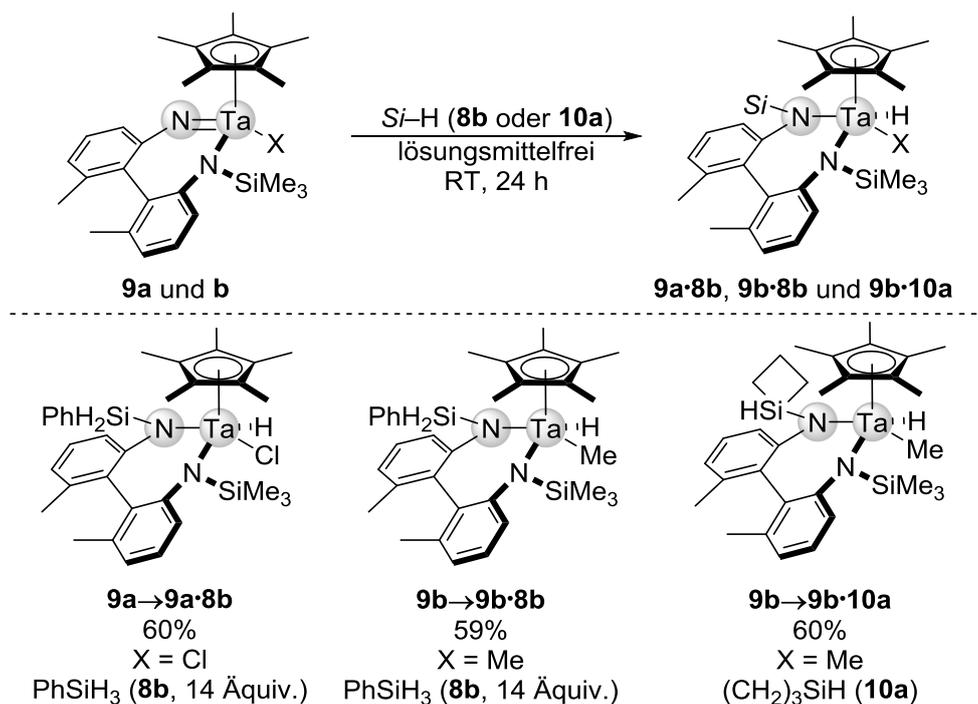


Gleichung 1.1: Kooperative Si–H-Bindungsaktivierung mit dem Zirconiumkomplex **7** nach FRYZUK.

Die Gruppe um TILLEY berichtete von den Tantalimidokomplexen **9**, an deren Ta–N-Doppelbindung es möglich ist, Hydrosilane zu aktivieren (Schema 1.5).^[38] Nach der mechanistischen Vorstellung der Autoren läuft die Si–H-Bindungsaktivierung in diesem System zweistufig ab. Zunächst bildet sich eine pentakoordinierte Siliciumverbindung zwischen dem Iminstickstoffatom des Liganden und dem verwendeten Hydrosilan aus, woraufhin die Si–H-Bindung durch einen Hydridshift zum Metallzentrum gespalten wird. Mit diesem System wurde das primäre Hydrosilan **8b** bereits unter sehr milden Bedingungen in das entsprechende Metallhydrid und den silylierten Diaminliganden überführt (**9a**→**9a·8b** und **9b**→**9b·8b** Schema 1.5, unten). Die Verwendung sekundärer Hydrosilane erforderte in der Regel längere Reaktionszeiten und erhöhte Temperaturen, was die Zersetzung des Systems oder eine Reihe von Folgereaktionen mit sich bringt (nicht gezeigt). Die Ausnahme bildet das cyclische Hydrosilan **10a**, welches bereits bei Raumtemperatur aktiviert wurde (**9b**→**9b·8c**, Schema 1.5, unten). Tertiäre oder sterisch anspruchsvolle Hydrosilane reagierten auch nach längeren Reaktionszeiten und erhöhten Temperaturen nicht mit den Komplexen **9**. Von einem Einsatz des Systems in der Katalyse wird nicht berichtet.

^[37] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3234–3235.

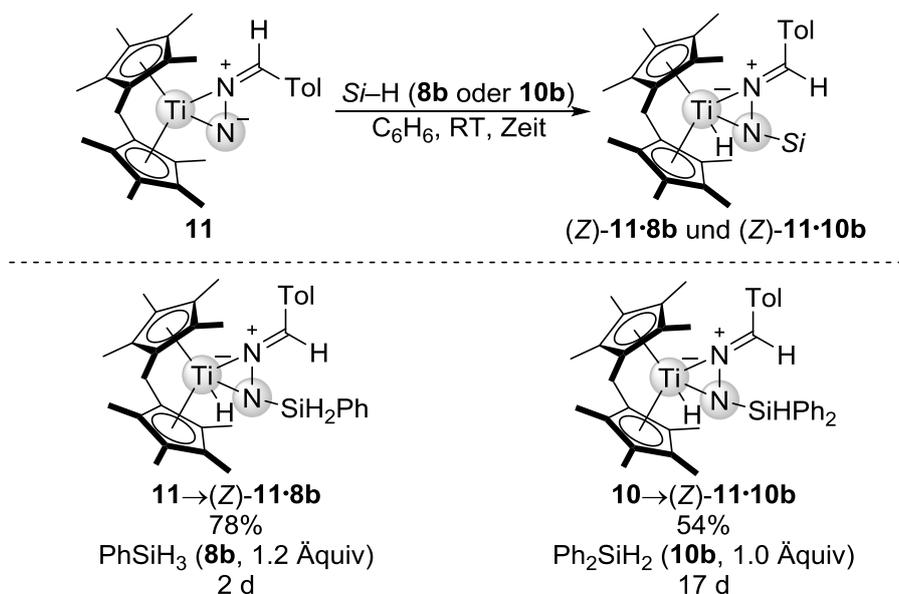
^[38] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831–12841.



Schema 1.5: Kooperative Bindungsaktivierung von Hydrosilanen mit den Tantalokomplexen **9**.

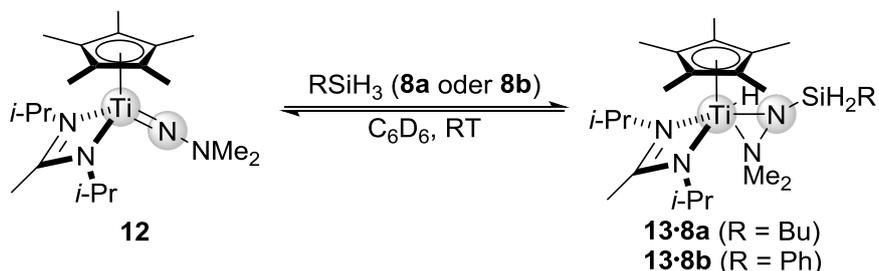
ANDERSEN und BERGMAN zeigten, dass der Titanocendiazokomplex **11** in der Lage ist, Hydrosilane durch kooperative Bindungsaktivierung zu spalten (Schema 1.6).^[39] NMR-spektroskopische Untersuchungen enthüllten, dass sich nach kurzer Reaktionszeit, je nach verwendetem Hydrosilan, (*E*)-**11·8b** oder (*E*)-**11·10b** bildet. Nach längerer Reaktionszeit ändert sich die Konfiguration zu den (*Z*)-Isomeren. Mit PhSiH₃ (**8b**) wandelt sich das (*E*)-Isomer bereits nach 2 Tagen bei Raumtemperatur vollständig in das (*Z*)-Isomer um, welches dann isoliert wurde (**11**→(*Z*)-**11·8b**, Schema 1.6, unten). Bei der Verwendung des sterisch anspruchsvolleren sekundären Hydrosilans (**10b**) dauert dies hingegen 17 Tage. Während die Aktivierung von Hydrosilanen mit diesem System möglich ist, wird mit Diwasserstoff ausschließlich Zersetzung beobachtet (nicht gezeigt).

^[39] A. W. Kaplan, J. L. Polse, G. E. Ball, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11649–11662.



Schema 1.6: Kooperative Bindungsaktivierung von Hydrosilanen mit dem Titanocenkomplex **11**.

Ein weiteres titanbasiertes Beispiel für eine kooperative Si–H-Bindungsaktivierung lieferten die Gruppen von CLOT und MOUNTFORD (Schema 1.6).^[40] Sie zeigten, dass sich Hydrosilane entlang der Titan–Stickstoff-Doppelbindung des Titan-Hydrazin-Komplexes **12** spalten lassen, wobei sich ein Titandiaziridin bildet (**12**→**13-8a** oder **13-8b**, Gleichung 1.2). Quantenchemische Rechnungen der Autoren geben Grund zu der Annahme, dass die Aktivierung mit diesem System über eine Koordination des Hydrosilans an das Metallzentrum und einer angeschlossenen σ -Bindungsmetathese erfolgt. Des Weiteren wurde die Reversibilität der Reaktion durch die Rückführung des Hydrosilanadduktes zum Ausgangskomplex **12** im Vakuum gezeigt (**13-8a** oder **13-8b**→**12**, Gleichung 1.2). Eine Anwendung in der Katalyse blieb jedoch auch bei diesem Beispiel aus.



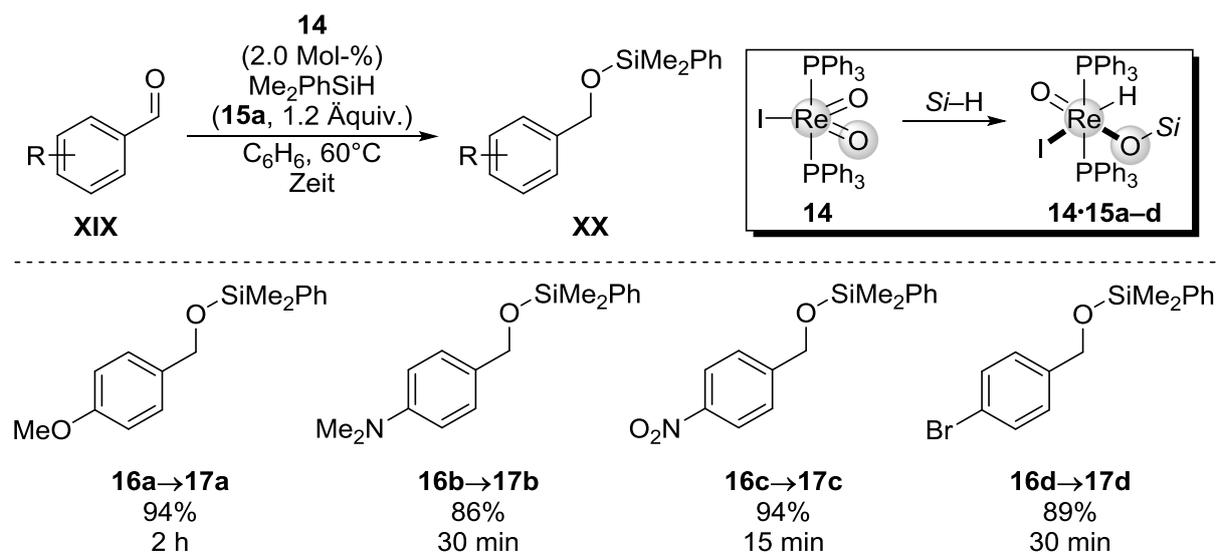
Gleichung 1.2: Kooperative Bindungsaktivierung von Hydrosilanen mit dem Titankomplex **12**.

Durch die gezeigten Beispiele wird zwar deutlich, dass Hydrosilane durch kooperative Bindungsaktivierung an Metall–Stickstoff-Bindungen gespalten, die Addukte jedoch vermutlich nicht für die Katalyse genutzt werden können.

^[40] P. J. Tiong, A. Nova, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3147–3149.

1.3 Kooperative Bindungsaktivierung an [M]–O-Bindungen

Neben der Si–H-Bindungsaktivierung mittels einer Metall–Stickstoff-Bindung gibt es auch Beispiele für die Aktivierung an Metall–Sauerstoff-Bindungen.^[41] Die Gruppe um TOSTE zeigte, dass der Rheniumkomplex **14** Hydrosilane an der Rhenium–Sauerstoff-Doppelbindung heterolytisch spalten kann (**14**→**14**·**15a–d**, Schema 1.7, oben rechts).^[42] Die Molekülstruktur des silylierten Rheniumhydridkomplexes **14**·**15b** wurde durch eine Röntgenstruktur bestätigt. Mechanistische Untersuchungen zur Bindungsaktivierung geben Hinweise auf einen zweistufigen Prozess, in dem zunächst eine pentakoordinierte Siliciumverbindung gebildet wird, woraufhin eine Hydridwanderung zum Rheniumzentrum stattfindet (nicht gezeigt).^[42b,c] Das so bereitgestellte Rheniumhydrid und Silylfragment wurde für die katalytische Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen genutzt und liefert die entsprechenden Silylether in guten bis sehr guten Ausbeuten (**16a–d**→**17a–d**, Schema 1.7, unten). Neben Me₂PhSiH (**15a**) konnten auch andere Hydrosilane wie MePh₂SiH (**15b**), Et₃SiH (**15c**) und *t*-BuMe₂SiH (**15d**) gespalten werden (nicht gezeigt).

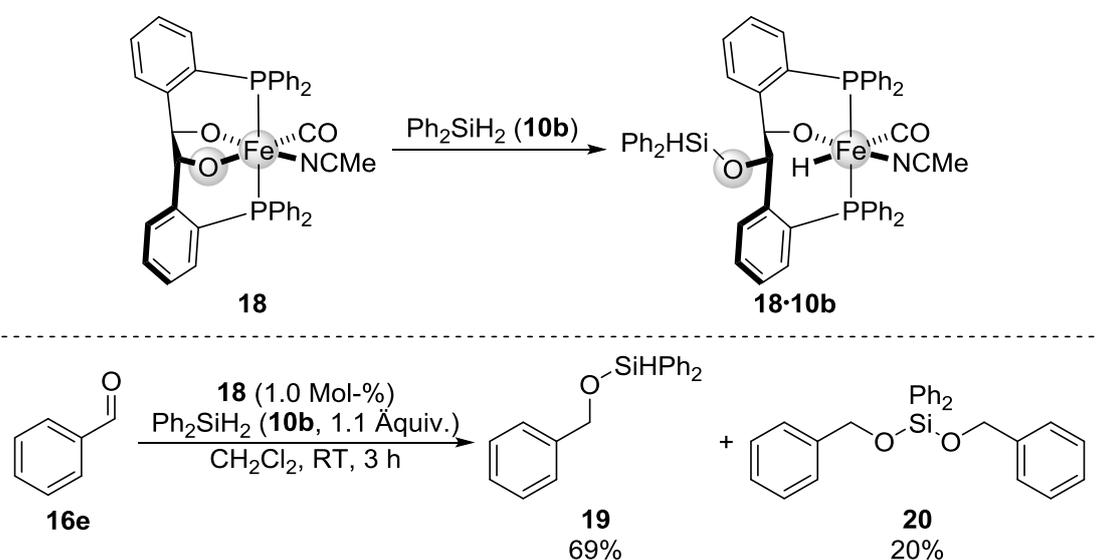


Schema 1.7: Kooperative Bindungsaktivierung von Hydrosilanen mit dem Rheniumkomplex **14** (oben rechts) und Anwendung in der Katalyse.

^[41] Für ein Beispiel eines Rhenium–Nitrosyl-Systems, bei dem die Aktivierung über den Nitrosylsauerstoff erfolgt siehe : A. Llamazares, H. W. Schmale, H. Berke, *Organometallics* **2001**, *20*, 5277–5288.

^[42] a) J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4056–4057; es folgten theoretische Untersuchungen: b) L. W. Chung, H. G. Lee, Z. Lin, Y.-D. Wu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6000–6009; sowie mechanistische Untersuchungen: c) K. A. Nolin, J. R. Krumber, M. D. Pluth, R. G. Bergman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14684–14696.

RAUCHFUSS und Mitarbeiter stellten den Eisenalkoxykomplex **18** vor und zeigten die Si–H-Bindungsaktivierung entlang der Bindung zwischen Eisen und Sauerstoff zum Eisenhydrid **18·10b** (**18**→**18·10b**, Schema 1.8, oben).^[43] Dieser Komplex erwies sich als aktiv in der Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen (**16e**→**19**, Schema 1.8, unten). Ein strukturell ähnlicher Eisenalkoxydicarbonylkomplex war jedoch in der Katalyse inaktiv, obwohl die Si–H-Bindungsaktivierung entlang der Eisen–Sauerstoff-Bindung bei diesem röntgenographisch nachgewiesen wurde (nicht gezeigt). Die Autoren vermuten, dass eine freie Koordinationsstelle, bedingt durch den labilen Acetonitrilliganden, die Koordination des Substrates ermöglicht. Daher zeigt der Komplex **18** im Gegensatz zum Eisenalkoxydicarbonylkomplex eine katalytische Aktivität.



Schema 1.8: Kooperative Bindungsaktivierung von Hydrosilanen mit dem Eisenkomplex **18** nach RAUCHFUSS.

1.4 Kooperative Bindungsaktivierung an [M]–S-Bindungen

Für eine katalytische Anwendung kooperativer Metall–Ligand-Systeme in der Si–H-Bindungsaktivierung sind besonders Komplexe mit Metall–Schwefel-Bindung interessant. Verantwortlich dafür ist die Annahme, dass das Heteroatom des kooperierenden Liganden, an dem das Silylfragment nach der Bindungsspaltung verbleibt, einen Effekt auf die LEWIS-Acidität am Siliciumatom hat.^[44] Diese steigt mit sinkender LEWIS-Basizität des Liganden, also von Stickstoff über Sauerstoff nach Schwefel an (**XXI**, **XXII** und **XXIII**, Abbildung 1.2). Somit sollten Silylfragmente leichter von einem Schwefelliganden auf ein Substrat als von einem

[43] W.-Y. Chu, X. Zhou, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **2015**, 34, 1619–1626.

[44] U.-H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2048–2050.

Stickstoff- oder Sauerstoffliganden übertragbar sein. Dieser Effekt könnte auch eine Erklärung dafür sein, dass es bisher keine Beispiele für eine Anwendung von kooperativer Si–H-Bindungsaktivierung an Metall–Stickstoff-System in der Katalyse gibt (vgl. Kapitel 1.2).

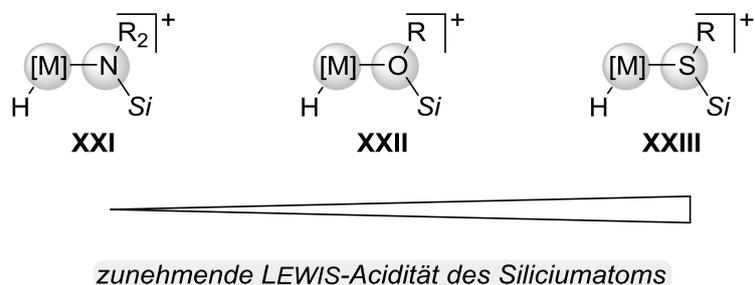
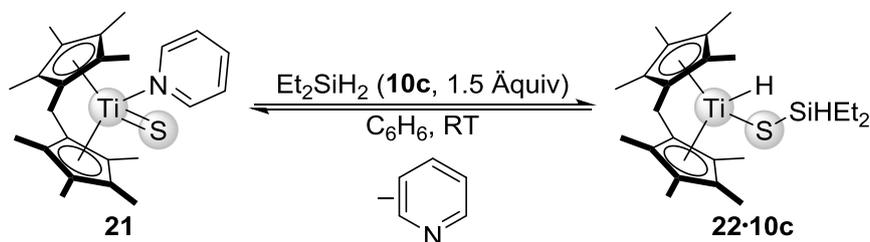


Abbildung 1.2: Erwartete relative Lewis-Aciditäten von stickstoff-, sauerstoff-, und schwefelstabilisierten Silylkationen.

ANDERSEN und BERGMANN untersuchten die kooperative Si–H-Bindungsaktivierung an der Titan–Schwefel-Doppelbindung des Titanschwefelkomplexes **21** (Gleichung 1.3).^[45,46] Nach Abdissoziation des labilen Pyridinliganden addiert das Hydrosilan **10c** an den Komplex und wird dabei heterolytisch entlang der Titan–Schwefel-Bindung gespalten (**21**→**22·10c**, Gleichung 1.3). Die Molekülstruktur des entstandenen silylierten Titanhydrids **22·10c** wurde von der Gruppe um ANDERSEN und BERGMANN mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Zudem wurde die thermische Reversibilität dieser Addition bei 75°C gezeigt (nicht gezeigt).



Gleichung 1.3: Kooperative Bindungsaktivierung mit dem Titankomplex **21** nach ANDERSEN und BERGMANN.

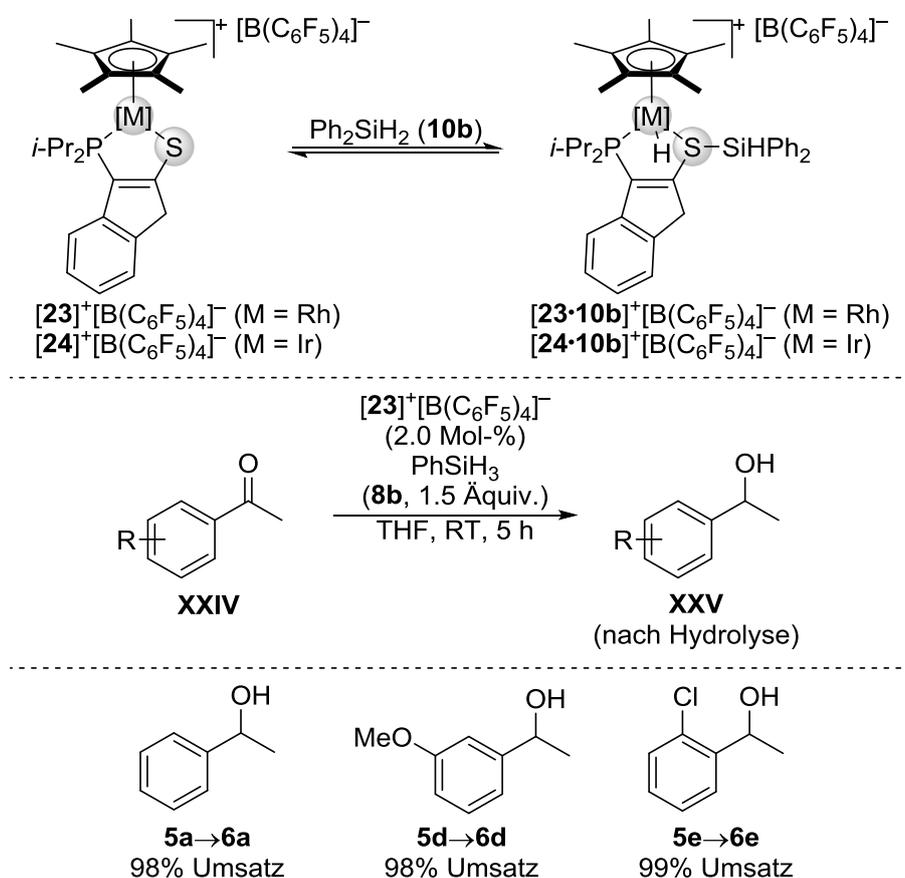
STRADIOTTO und Mitarbeiter nutzten das Konzept der kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung zur Hydrosilylierung von Ketonen mit den koordinativ ungesättigten, kationischen Komplexen **[23]⁺[B(C₆F₅)₄][−]** und **[24]⁺[B(C₆F₅)₄][−]** (Schema 1.9).^[47] Mit Experimenten zur Hydrosilan-

^[45] a) Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, M. G. Kubinec, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4543–4544; b) Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1999**, *18*, 5502–5510.

^[46] Die gleiche Reaktivität wurde mit dem entsprechenden Titanoxokomplex beobachtet: T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2359–2361.

^[47] K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394–16406.

aktivierung mit Ph_2SiH_2 (**10b**) wurden die Hydrosilanaddukte $[\mathbf{23}\cdot\mathbf{10b}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\mathbf{24}\cdot\mathbf{10b}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ dargestellt ($[\mathbf{23}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^- \rightarrow [\mathbf{23}\cdot\mathbf{10b}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\mathbf{24}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^- \rightarrow [\mathbf{24}\cdot\mathbf{10b}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, Schema 1.9, oben). Das Rhodiumderivat war jedoch zu reaktiv, um es isolieren zu können. Diese Untersuchungen ermöglichten den spektroskopischen Nachweis der Bildung eines Metallhydrids und eines schwefelstabilisierten Silyliumions. Die Zweipunktanbindung über das Phosphoratom in diesem System verhindert eine Abdissoziation des silylierten Liganden. Mit dem Rhodiumkomplex $[\mathbf{23}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wurde die katalytische Hydrosilylierung von Ketonen realisiert (**XXIV** \rightarrow **XXV**, Schema 1.9, Mitte und unten). So wurden beispielsweise die Alkohole **6a**, **d** und **e** in sehr guten Umsätzen nach Hydrolyse erhalten. Der Iridiumkomplex $[\mathbf{24}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ erwies sich hingegen als katalytisch weniger aktiv (nicht gezeigt).



Schema 1.9: Kooperative Bindungsaktivierung mit den koordinativ ungesättigten, kationischen Komplexen $[\mathbf{23}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\mathbf{24}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (oben) und deren Anwendung in der Katalyse (unten).

1.5 Kooperative Si–H-Bindungsaktivierung mit Rutheniumthiolatkomplexen

In Anlehnung an und inspiriert durch die Funktionsweise der Diwasserstoffaktivierung von Hydrogenasen (vgl. Kapitel 1.2), entwickelte die Gruppe um OHKI und TATSUMI die trigonal planaren, kationischen Metall–Thiolat-Komplexe $[25]^+[BArF_4]^-$, $[26]^+[BArF_4]^-$ und $[27a]^+[BArF_4]^-$ (Abbildung 1.3).^[48,49] Die Metall–Schwefel-Bindung wird in diesen Komplexen über den sterisch anspruchsvollen 2,6-Dimesitylphenylthiolatliganden (SDmp) ausgebildet, welcher zugleich eine Dimerisierung zu schwefelverbrückten, dinuklearen Komplexen verhindert.^[50] Es wurde nachgewiesen, dass alle drei Komplexe Diwasserstoff reversibel aktivieren können (nicht gezeigt).^[51] Quantenchemische Rechnungen deuten auf eine homolytische Spaltung der H–H-Bindung mit dem Iridiumkomplex $[26]^+[BArF_4]^-$ hin,^[52] während der Bindungsbruch mit den Komplexen $[25]^+[BArF_4]^-$ und $[27a]^+[BArF_4]^-$ heterolytisch verläuft und dabei jeweils ein Metallhydrid und ein protoniertes Schwefelatom entsteht. Jedoch zeigte sich, dass sich die Diwasserstoffaddukte der Komplexe $[25]^+[BArF_4]^-$ und $[26]^+[BArF_4]^-$ bereits bei Temperaturen oberhalb von -20°C zersetzen.^[48] Im Gegensatz zu den anderen Komplexen benötigt der Rutheniumkomplex $[27a]^+[BArF_4]^-$ zwar einen höheren Diwasserstoffdruck für die Aktivierung (10 bar für $[27a]^+[BArF_4]^-$ und 1 bar für $[25]^+[BArF_4]^-$ und $[26]^+[BArF_4]^-$), das entsprechende Diwasserstoffaddukt erwies sich dafür als stabil bei Raumtemperatur.^[49] Der Grund dafür ist vermutlich die Zweipunktanbindung des Liganden, wodurch eine Abdissoziation verhindert wird.^[22] Des Weiteren wurde in einer Kooperation mit dem Arbeitskreis ERKER die katalytische Aktivität des Rhodiumkomplexes $[25]^+[BArF_4]^-$ in der Reduktion von Carbonylverbindungen und Iminen mit elementarem Diwasserstoff bewerkstelligt (nicht gezeigt).^[53]

Unserem Arbeitskreis war es in Zusammenarbeit mit OHKI und TATSUMI möglich, den Katalysator $[27a]^+[BArF_4]^-$ für die kooperative Bindungsaktivierung von Si–H-, B–H- und H–H-Bindungen zu nutzen und in der Katalyse anzuwenden.^[54,55] Durch Variation des Phosphinliganden wurde Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften am Ruthenium-

^[48] Y. Ohki, M. Sakamoto, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11610–11611.

^[49] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Kesenheimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1625–1635.

^[50] J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1178–1180.

^[51] Für eine Übersicht zu Rutheniumthiolatkomplexen für die Diwasserstoffaktivierung siehe Lit. [16a].

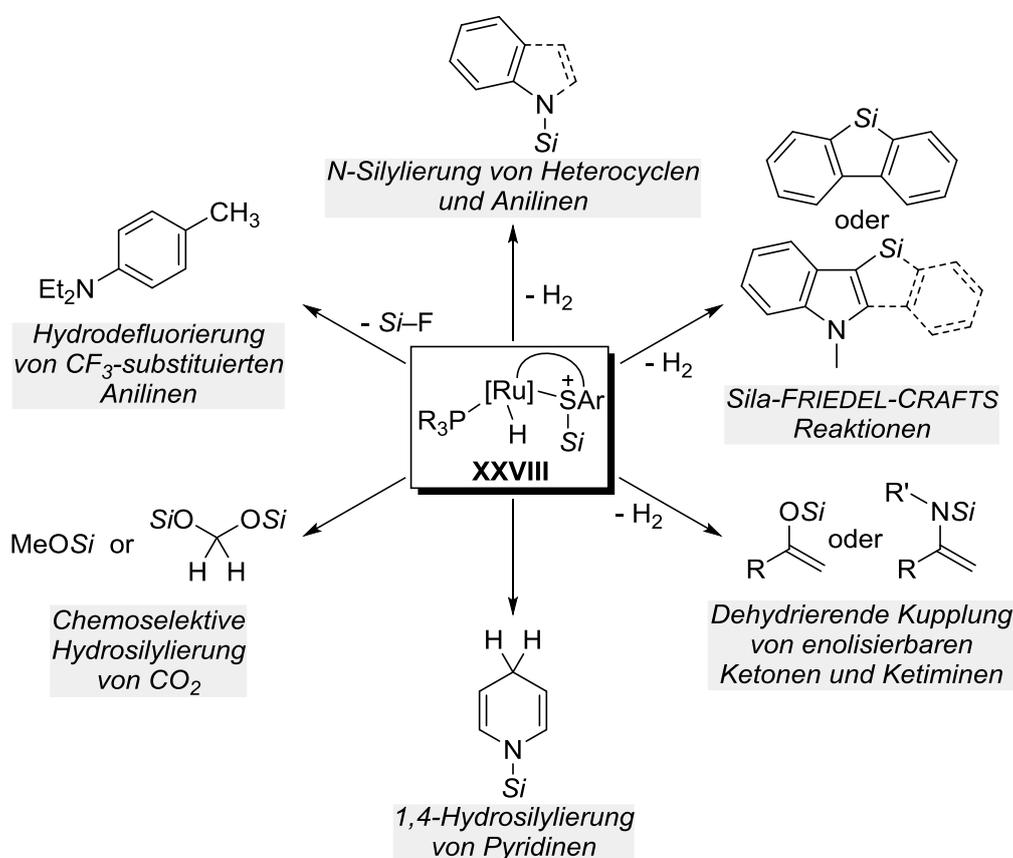
^[52] J. Tao, S. Li, *Dalton. Trans.* **2010**, *39*, 857–863.

^[53] M. Sakamoto, Y. Ohki, G. Kehr, G. Erker, K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2820–2824.

^[54] Lit. [16a]; für B–H-Aktivierung und Anwendung in der Katalyse siehe: a) Lit. [10a]; b) T. Stahl, K. Müther, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981.

^[55] Für die Aktivierung von Al–H- und Sn–H-Bindungen siehe: F. Forster, geplante Dissertation, Technische Universität Berlin, **2019**.

Diese beiden Reaktivitäten ermöglichen sowohl dehydrierende Kupplungen als auch Reduktionsreaktionen und wurden für eine Reihe von katalytischen Transformationen genutzt (Schema 1.11).^[16a] Als erste Reaktion, mit der auch die Effizienz des Systems demonstriert wurde, wurde eine C-3-Silylierung von Indolen entwickelt.^[60] Es folgten die Synthese von Dibenzosilolen und Benzosilolindolen,^[61,62] die dehydrierende Kupplung von enolisierbaren Ketonen und Iminen^[63] und die N-Silylierung von Heterocyclen und Anilinen.^[64] Zudem wurde das System in der katalytischen Hydrodefluorierung von CF₃-substituierten Anilinen eingesetzt.^[57] Des Weiteren wurden Reduktionsreaktionen wie die chemoselektive Hydrosilylierung von CO₂ und die 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen ermöglicht.^[65,66] Auf Letztere wird im folgenden Abschnitt eingegangen.



Schema 1.11: Durch kooperative Si-H-Aktivierung mit Ru-S-Komplexen ermöglichte Reaktionen.

[60] H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3312–3315.

[61] Eine Übersicht zu Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen bietet: S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 52–59.

[62] Dibenzosilole: a) L. Omann, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10276–10279; Benzosilolindole: b) L. Omann, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, 36, 767–776.

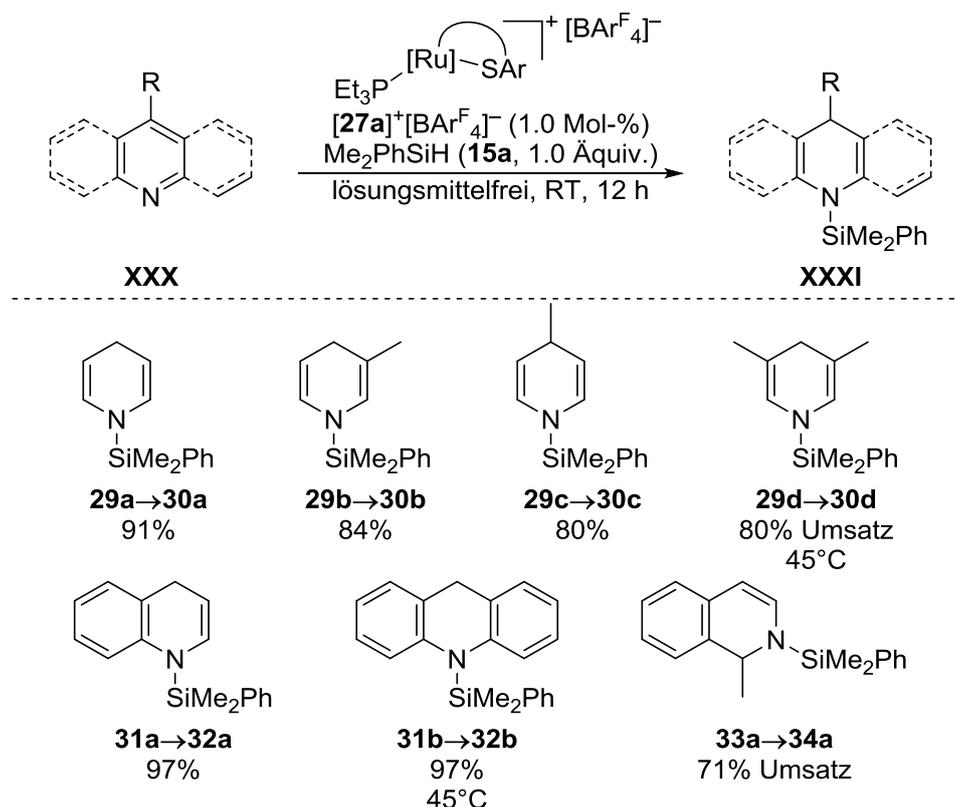
[63] Silylenolether: C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2842–2845; N-Silylenanime: Lit. [56].

[64] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1506–1508.

[65] T. T. Metsänen, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, 34, 543–546.

[66] C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10076–10079.

Vor diesem Hintergrund ist die hohe Selektivität für die 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen, die KÖNIGS und OESTREICH unter milden Bedingungen mit Rutheniumthiolatkomplexen erhielten, herausragend (Schema 1.14).^[66] Die Stammverbindung **29a** lieferte das entsprechende 1,4-Dihydropyridin **30a** in einer hohen Ausbeute von 91% (**29a**→**30a**, Schema 1.14, Mitte). Das Katalysatorsystem tolerierte sowohl Substituenten in 3- und 4-Position (**29b**→**30b** und **29c**→**30c**, Schema 1.14, Mitte) als auch zweifache Funktionalisierung in 3,5-Position (**29d**→**30d**, Schema 1.14). Nur 2-substituierte Derivate wurden nicht umgesetzt (nicht gezeigt). Chinoline und Isochinoline wurden vom System ebenfalls reduziert (**31a** oder **31b**→**32a** oder **32b**, Schema 1.14, unten). Im Falle der Isochinoline wurde jedoch das 1,2-hydrosilylierte Produkt erhalten (**33a**→**34a**, Schema 1.14, unten). Es ist bisher noch nicht eindeutig geklärt, ob es sich bei dem Reduktionsschritt um einen ionischen oder radikalischen Prozess handelt (nicht gezeigt). Mechanistische Untersuchungen diesbezüglich werden derzeit von BÄHR und OESTREICH durchgeführt.^[72]

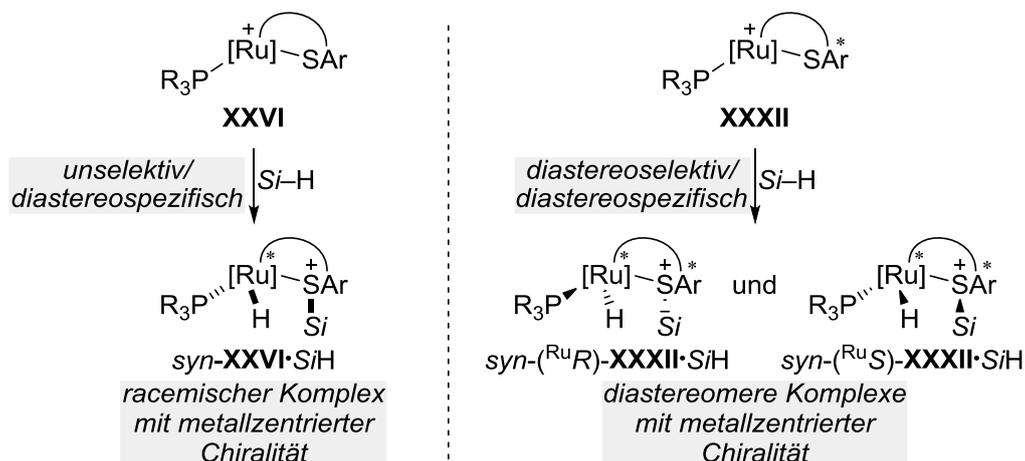


Schema 1.14: 1,4-Selektive Hydrosilylierung von Pyridinen mit dem Rutheniumthiolatkomplex $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ nach KÖNIGS und OESTREICH.^[66]

^[72] S. Bähr, geplante Dissertation, Technische Universität Berlin, 2018.

1.7 Problemstellung und Zielsetzung

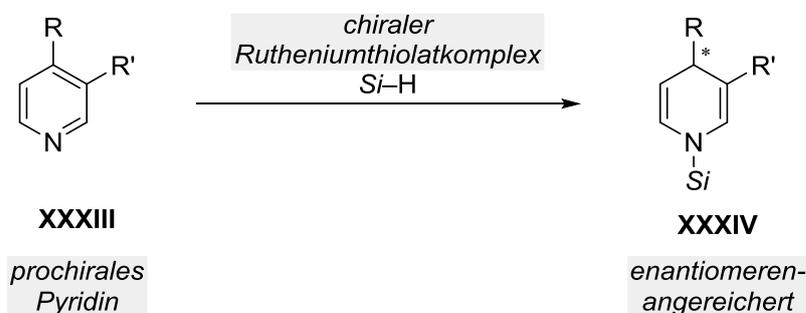
In den vorangegangenen Abschnitten wird die Vielseitigkeit der Anwendungen der kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung mit Rutheniumthiolatkomplexen in der Katalyse deutlich. Die Aktivierung der Hydrosilane erfolgt in diesen Systemen durch heterolytische Si–H-Bindungsspaltung entlang der Ruthenium–Schwefel-Bindung und resultiert in der reversiblen Bildung eines Rutheniumhydrids und eines (formal) schwefelstabilisierten Silyliumions (**XXVI** → *syn*-**XXVI**·SiH, Schema 1.15, links). Dies geschieht auf einer der beiden enantiotopen Seiten des trigonal planaren Rutheniumthiolatkomplexes **XXVI** und liefert dementsprechend diastereospezifisch das *syn*-Produkt *syn*-**XXVI**·SiH. Das Addukt *syn*-**XXVI**·SiH weist eine metallzentrierte Chiralität auf und entsteht als racemisches Gemisch.^[73] Während die Konfiguration am Rutheniumzentrum für die vom System vermittelten dehydrierenden Kupplungen unerheblich ist, wird sie in asymmetrischen Hydrosilylierungen entscheidend sein. Ein Stereoelement in der Peripherie des Rutheniumzentrums könnte eine der beiden dann diastereotopischen Seiten schwieriger zugänglich machen. Bei der Si–H-Bindungsaktivierung entstehen dann aufgrund des zusätzlichen Stereoelements die Diastereomere *syn*-(^{Ru}R)-**XXXII**·SiH und *syn*-(^{Ru}S)-**XXXII**·SiH, wovon eines im Idealfall im Überschuss gebildet wird [**XXXII** → *syn*-(^{Ru}R)-**XXXII**·SiH und *syn*-(^{Ru}S)-**XXXII**·SiH, Schema 1.15, rechts]. Auf diese Weise ist es möglich, Einfluss auf die Konfiguration des Rutheniumhydrids zu nehmen. Mit einem solchen Komplex wären asymmetrische Hydrosilylierungen durch kooperative Si–H-Bindungsaktivierung durchführbar.



Schema 1.15: Si–H-Bindungsaktivierung mit achiralen (links) und chiralen (rechts) Rutheniumthiolatkomplexen.

^[73] Für Übersichtsartikel zu Komplexen mit metallzentrierter Chiralität siehe: a) E. B. Bauer, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3153–3167; b) C. Ganter, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 130–138; c) H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1194–1208.

Bedenkt man die hohen Enantiomerenüberschüsse, die in asymmetrischen Hydrierungen durch Metall–Ligand-Kooperativität mit den NOYORI-Katalysatoren erzielt werden können, ist die Übertragung des Konzeptes auf asymmetrische Hydrosilylierungen vielversprechend (vgl. Abschnitt 1.2.1). Eine mögliche Anwendung ist die asymmetrische 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen. Bei einer genaueren Betrachtung der tolerierten Substitutionsmuster dieser Reaktion fällt auf, dass sowohl Substrate mit Substituenten in 3- als auch 4-Position vom System umgesetzt werden. Bei der Verwendung eines 3,4-substituierten Substrates würde durch die selektive Reduktion ein Stereozentrum in 4-Position entstehen (**XXXIII**→**XXXIV**, Schema 1.16). Folglich sollte es möglich sein, mit einem chiralen Rutheniumthiolatkomplex Enantiomerenüberschüsse zu erzielen. Das Ziel dieser Arbeit ist daher, die Synthese eines chiralen Rutheniumthiolatkomplexes und dessen Anwendung in der asymmetrischen 1,4-Hydrosilylierung von prochiralen Pyridinen. Dabei wird an Vorarbeiten von MAJI zu diesem Vorhaben angeknüpft.^[74]



Schema 1.16: Die asymmetrische 1,4-Hydrosilylierung von prochiralen Pyridinen als Ziel der vorliegenden Dissertation.

Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben umfasst die Breite der bisherigen, mit Rutheniumthiolatkomplexen verwirklichten Reaktionen hauptsächlich dehydrierende Kupplungen. Aus diesem Grund stellt die Entwicklung neuer Hydrosilylierungsreaktionen mit den achiralen Rutheniumthiolatkomplexen **[27a–c]⁺**[BAr^F₄][–] ein weiteres Ziel der vorliegenden Dissertation dar. Dabei soll die Nutzung der Chemoselektivitätskontrolle, die durch diese Systeme ermöglicht wird, im Vordergrund stehen.

^[74] Arbeiten von M. S. Maji während eines Postdoktorats im Arbeitskreis OESTREICH.

2 SYNTHESE EINES RUTHENIUMTHIOLATKOMPLEXES MIT AXIAL CHIRALEM RÜCKGRAT ZUR KOOPERATIVEN SI-H-BINDUNGSAKTIVIERUNG

In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung eines chiralen Rutheniumthiolatkomplexes mit Binaphthylrückgrat ausgehend von Binol beschrieben. Der Schlüsselschritt, die Einführung der Thiolgruppe, wird durch eine NEWMAN-KWART-Umlagerung ermöglicht. Abschließend wird die Fähigkeit des Komplexes zur kooperativen Si-H-Bindungsaktivierung vorgestellt. Die Synthese des Komplexes erfolgt nach einer von MAJI entwickelten Route.^[74]

2.1 Synthese und Charakterisierung von Rutheniumthiolatkomplex $[(R)-35]^+[BAr^F_4]^-$

Die Struktur der Rutheniumthiolatkomplexe $[27a-c]^+[BAr^F_4]^-$ bietet unterschiedliche Wege, Chiralitätselemente einzufügen (Abbildung 2.1). Eine Möglichkeit wäre die Verwendung eines chiralen Phosphinliganden, was jedoch einen negativen Einfluss auf die Reaktivität des Komplexes nehmen könnte.^[59] Der über eine η^6 -Koordination an das Rutheniumzentrum gebundene Mesitylrest bietet die Möglichkeit planare Chiralität einzuführen, was jedoch synthetisch schwierig zu verwirklichen wäre. Die Bindungsachse zwischen dem zweiten Mesitylrest und der Phenylthiolateinheit erlaubt die Einführung von axialer Chiralität durch ein entsprechendes Rückgrat. Ein weiterer Weg wäre die Verwendung eines chiralen Gegenanions, jedoch ist weder der Einfluss des Anions auf die Reaktivität hinreichend erforscht noch sind in der Literatur bislang geeignete Boratanionen für die asymmetrische gegenanionvermittelte Katalyse (ACDC) beschrieben.^[75]

^[75] Für ausgewählte Übersichtsartikel über asymmetrische gegenanionvermittelte Katalyse (ACDC) siehe: a) M. Mahlau, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 518–533; b) R. J. Phipps, G. L. Hamilton, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 603–614.

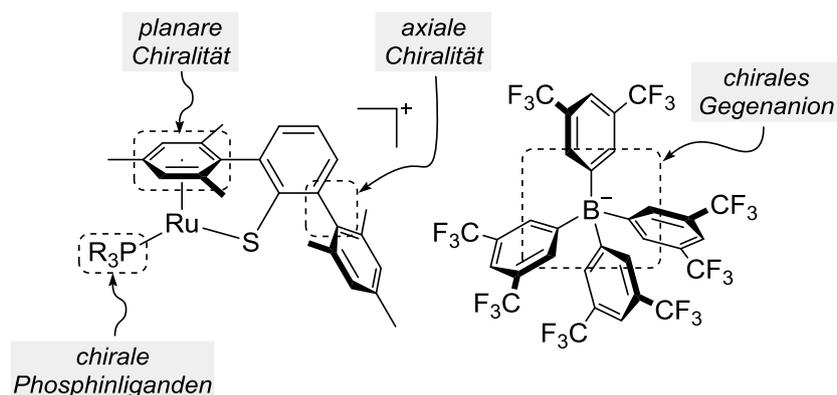
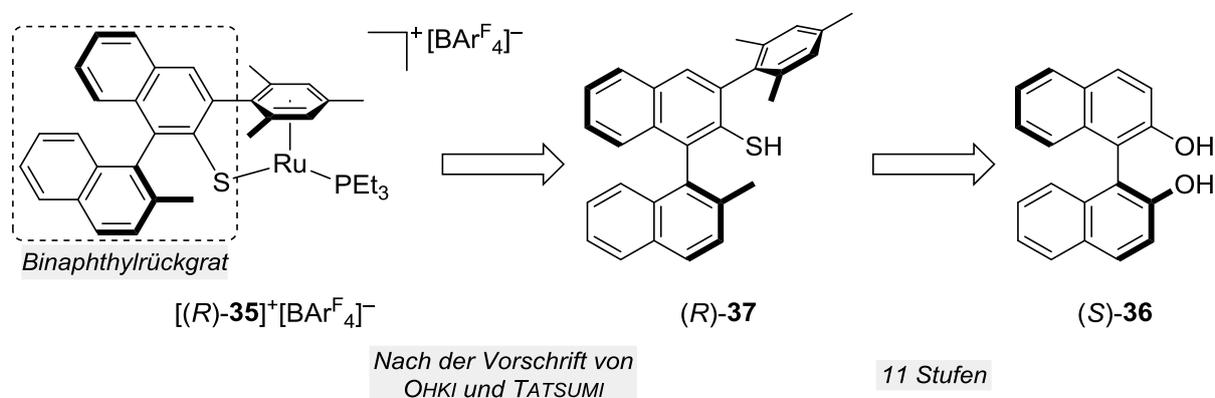


Abbildung 2.1: Mögliche Chiralitätselemente an koordinativ ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexen.

Aufgrund der im Arbeitskreis OESTREICH vorhandenen Erfahrung mit Modifizierungen des Binaphthylgrundgerüsts sowie der erfolgreichen Ergebnisse, die mit binaphthylbasierten Katalysatoren erzielt wurden,^[76] widmete sich MAJI der Entwicklung einer Syntheseroute zum axial chiralen Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$. Die erarbeitete Sequenz geht von (S)-Binol $[(S)\text{-36}]$ aus und führt in einer 13-stufigen Route über das Thiol (R)-**37** zum Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (Schema 2.1).^[74] Die Arbeiten an der Synthese und Anwendung dieses Komplexes $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ wurden im Zuge der vorliegenden Arbeit weitergeführt.



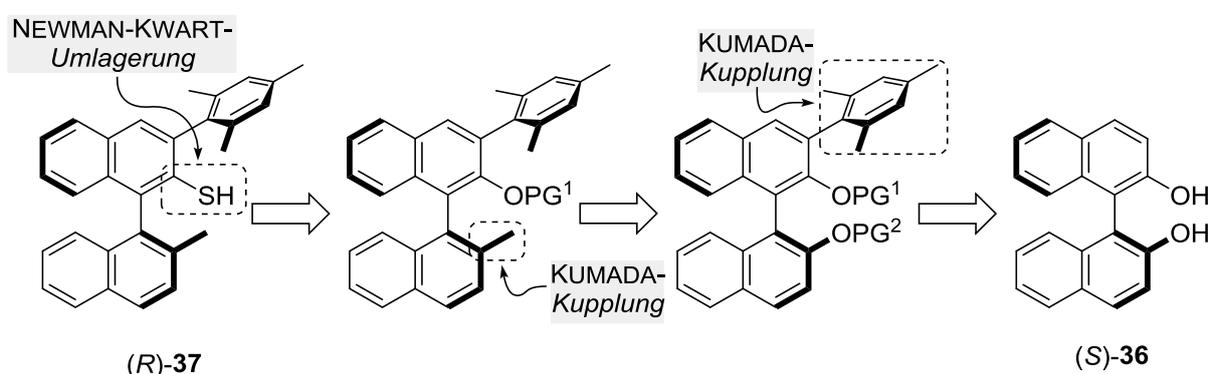
Schema 2.1: Retrosynthetische Analyse zur Darstellung von $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ ausgehend von (S)-Binol $[(S)\text{-36}]$.^[77]

^[76] Für Beispiele von Katalysatoren mit Binaphthylrückgrat aus dem Arbeitskreis OESTREICH siehe: a) M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414; b) J. Hermeke, M. Mewald, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 5097–5100; c) V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3358–3373; d) L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940–6943.

^[77] Der Komplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ ist gegenüber den Komplexen $[\mathbf{27a-c}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ aufgrund der besseren Darstellung des Binaphthylgerüsts gedreht.

2.1.1 Retrosynthetische Analyse des Zielmoleküls (R)-37

Nimmt man eine retrosynthetische Zerlegung des Liganden (R)-37 vor, erkennt man drei wichtige „Untereinheiten“ und damit drei Schlüsselschritte (Schema 2.2). Die erste Gruppe ist die Mesitylgruppe in 3-Position des Binaphthylrückgrats, da diese für die Zweipunktanbindung („Tether“) zwischen dem Liganden und dem Rutheniumzentrum, wie in der Stammverbindung [27]⁺[BARF₄]⁻ benötigt wird. Diese Einheit kann über eine Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplung z. B. KUMADA-Kupplung oder der SUZUKI-MIYAURA-Kupplung, eingeführt werden.^[78] Voraussetzung für diese Reaktionen ist die vorherige Einführung eines Halogenatoms oder einer Pseudohalogengruppe in dieser Position, wodurch zusätzlich eine Schutzgruppe mit dirigierendem Effekt in 2-Position notwendig ist. Um die 2- sowie 2'-Positionen und deren benachbarte 3-Position separat adressieren zu können, müssen die beiden Alkoholfunktionen orthogonal geschützt werden. Der zweite Schlüsselschritt ist die Einführung einer Methylgruppe in 2'-Position. Diese kann ebenfalls über eine KUMADA-Kupplung eingebracht werden, wodurch die Überführung der Alkoholfunktion in dieser Position in ein Pseudohalogen notwendig wird. Die wichtigste „Untereinheit“ in dem Liganden (R)-37 ist die Thiolgruppe, welche im späteren Komplex die Ru–S-Bindung bildet. Mit der NEWMAN-KWART-Umlagerung lassen sich Phenole in die entsprechenden Thiole überführen.^[79] Der Nachteil dieser Reaktion ist jedoch, dass sie nur bei hohen Temperaturen von über 200°C, in einigen Fällen von über 300°C, abläuft. Bedenkt man die Rotationsbarriere von Binaphthylen, könnte es bei den notwendigen Reaktionsbedingungen zu einer partiellen Racemisierung und damit zum Verlust der Stereoinformation kommen. Aus diesem Grund ist es wichtig, den Enantiomerenüberschuss des Liganden nach seiner Synthese zu überprüfen. Dies kann über die Umsetzung zu Diastereomeren mit einer enantiomerenreinen Verbindung geschehen oder über den Vergleich mit einer racemischen Probe.



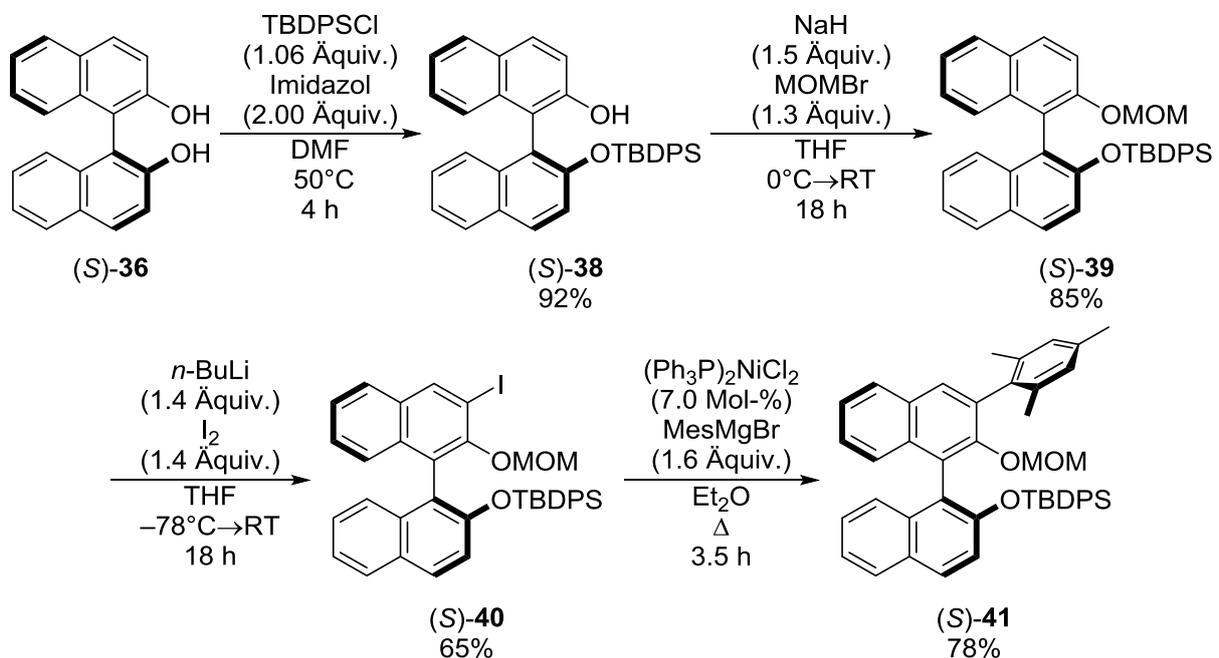
Schema 2.2: Retrosynthetische Zerlegung des Thiolliganden (R)-37.

^[78] *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, 3. Aufl. (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich, M. Oestreich), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 65–132; S. 365–422.

^[79] J. Moseley, J. Renny, G. Lloyd-Jones, *Synthesis* **2008**, 661–689.

2.1.2 Orthogonale Schützung der Alkoholfunktionen und Einführung der Mesityleinheit

In der Synthesesequenz zur Darstellung des Liganden (*R*)-**37** wurde die Mesityleinheit in 3-Position als erste wichtige „Untereinheit“ innerhalb von vier Schritten eingeführt (Schema 2.3). Die Gruppe um MARUOKA hatte 2002 bereits die dreistufige Synthese des orthogonal geschützten Binaphthylhalogenid (*S*)-**40** beschrieben, daher griffen wir auf diese Vorschriften zurück [(*S*)-**36**→(*S*)-**40**].^[80] Dieser Route folgend wurde zuerst eine der beiden Alkoholfunktionen mit TBDPSCI geschützt, was in einer hohen Ausbeute von 92% gelang [(*S*)-**36**→(*S*)-**38**]. Anschließend ließ sich die zweite Alkoholfunktion in einer hohen Ausbeute von 85% zum MOM-Ether (*S*)-**39** umsetzen [(*S*)-**38**→(*S*)-**39**].^[81] Dieser ermöglichte durch seinen *ortho*-dirigierenden Effekt die regioselektive Lithiierung in der benachbarten 3-Position (nicht gezeigt). Durch Abfangen mit elementarem Iod ließ sich somit das Halogenid (*S*)-**40** in einer moderaten Ausbeute von 65% darstellen [(*S*)-**39**→(*S*)-**40**]. In der so erhaltenen Verbindung (*S*)-**40** wurde nun, einer Vorschrift von NEGISHI folgend, das Iodid durch eine Mesityleinheit mittels einer KUMADA-Kupplung in einer moderaten Ausbeute von 78% ersetzt [(*S*)-**40**→(*S*)-**41**].^[82] Alternative Ansätze, die Mesitylgruppe über eine SUZUKI-MIYAJIMA-Kupplung einzubringen, schlugen fehl.



Schema 2.3: Schritte zur Einf\u00fchrung der Mesityleinheit in 3-Position in (*S*)-**41**.

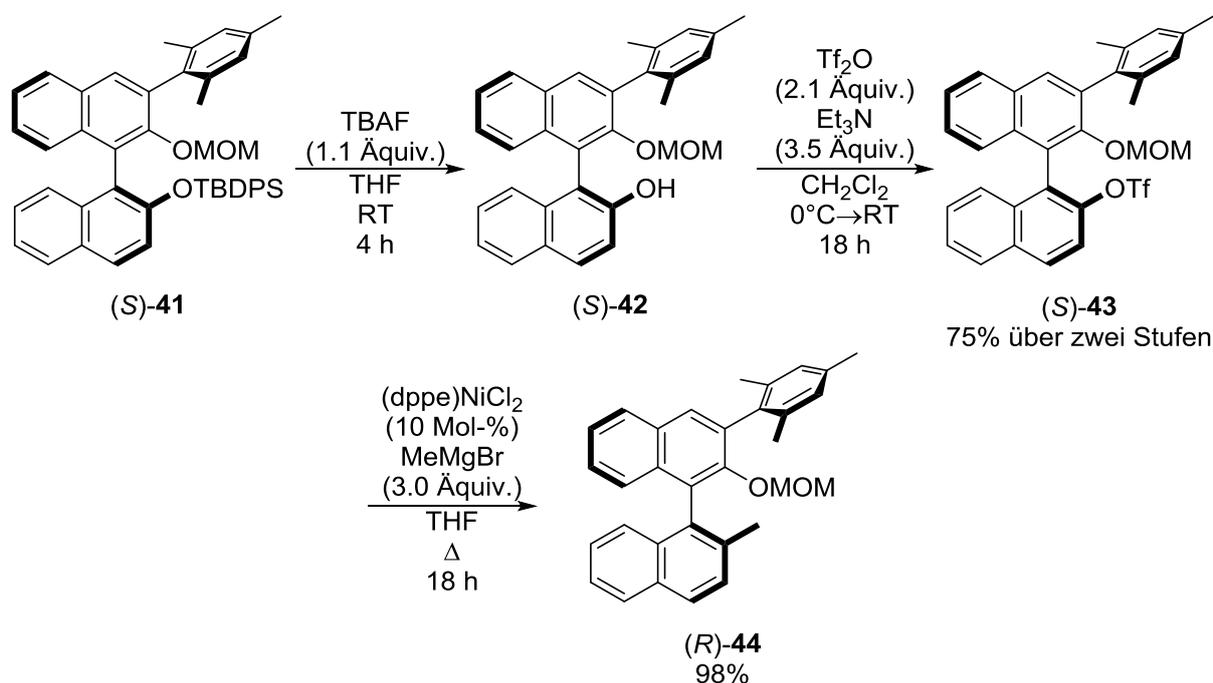
^[80] E. Tayama, A. Saito, T. Ooi, K. Maruoka, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8307–8312.

^[81] In einigen der dargestellten Verbindungen mit MOM-Schutzgruppe kann diese sehr s\u00e4urelabil sein. Es wird daher empfohlen, bei Chromatographie an Kieselgel der mobilen Phase 1% Et₃N zuzusetzen.

^[82] E.-i. Negishi, T. Takahashi, A. O. King, *Org. Synth.* **1988**, *66*, 67–73.

2.1.3 Einführung der Methylgruppe in 2'-Position

Nach erfolgreicher Einführung der Mesityleinheit wurde die TBDPS-geschützte Alkoholfunktion in 2'-Position in drei Schritten in eine Methylgruppe überführt (Schema 2.4). Zunächst wurde chemoselektiv die TBDPS-Schutzgruppe mit TBAF entfernt [(S)-**41**→(S)-**42**]. Der freie Alkohol (S)-**42** wurde zusammen mit der abgespalteten Schutzgruppe erhalten. Diese beiden Verbindungen ließen sich jedoch nicht chromatographisch voneinander trennen. Daher wurde die Mischung abgewandelten Reaktionsbedingungen zur Überführung von Alkoholen in Triflate nach DU unterworfen und in der Folge Binaphthylderivat (S)-**43** in einer hohen Ausbeute von 75% über zwei Stufen erhalten [(S)-**42**→(S)-**43**].^[83] Diese Verbindung (S)-**43** ließ sich im Gegensatz zum Vorläufer (S)-**42** chromatographisch aufreinigen. Somit war die Alkoholfunktion in 2'-Position in eine Pseudohalogengruppe überführt und dadurch eine übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplung an dieser Position ermöglicht worden. Nach einer Vorschrift der Gruppe um Snieckus wurde die Triflylgruppe in (S)-**43** nun in einer nickelkatalysierten KUMADA-Kupplung mit Methylmagnesiumbromid in eine Methylgruppe überführt, wodurch die Verbindung (R)-**44** in einer sehr hohen Ausbeute von 98% erhalten wurde [(S)-**43**→(R)-**44**].^[84,85]



Schema 2.4: Schritte zur Einführung der Methylgruppe in (R)-**44**.

^[83] Z. Cao, Y. Liu, Z. Liu, X. Feng, M. Zhuang, H. Du, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2164–2167.

^[84] S. Sengupta, M. Leite, D. S. Raslan, C. Quesnelle, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4066–4068.

^[85] Durch die geänderten Prioritäten ändert sich nach diesem Schritt der Stereodeskriptor von (S) nach (R).

2.1.4 Einführung der Thiolgruppe in 2-Position

Als letzte „Untereinheit“ wurde die Thiolgruppe in 2-Position des Zielmoleküls (*R*)-**37** eingebracht (Schema 2.5). Hierzu wurde zunächst der MOM-Ether (*S*)-**44** mit konzentrierter wässriger HCl nach einer Vorschrift der Gruppe um LIU entschützt und der freie Alkohol (*R*)-**45** in einer hohen Ausbeute von 91% erhalten [(*R*)-**44**→(*R*)-**45**].^[86] Dieser ließ sich dann mit Natriumhydrid deprotonieren und anschließend mit Dimethylthiocarbonylchlorid zum Thiolurethan (*R*)-**46** in einer moderaten Ausbeute von 75% umsetzen [(*R*)-**45**→(*R*)-**46**].^[87] Bei der NMR-spektroskopischen Analyse der Verbindung (*R*)-**46** wurden mindestens zwei Signalsätze gefunden, wodurch die Zuordnung erschwert wurde. Ähnliche Beobachtungen hatten LIST und Mitarbeiter bei der Synthese von chiralen Sulfonsäuren mit Binaphthylrückgrat gemacht und hatten dabei mit der Bildung von mehreren, auf der NMR-Zeitskala langlebigen Konformeren argumentiert.^[88] Diese Erklärung lässt sich wahrscheinlich auf das vorliegende Molekül (*R*)-**10** übertragen. MAJI entwickelte für den nächsten Schritt, der NEWMAN-KWART-Umlagerung, eine Vorschrift bei der die hohe Reaktionstemperatur von 280°C mit einer Kugelrohrapparatur erreicht wurde. Da sich diese Ergebnisse im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht reproduzieren ließen, wurde eine alternative Reaktionsvorschrift für die Umsetzung entwickelt, bei der die hohen Temperaturen durch eine Mikrowelle erreicht wurden. Hierfür wurden unterschiedliche hochsiedende Lösungsmittel getestet. Nachdem mit Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triglyme die gewünschte Temperatur von 260°C nicht erreicht werden konnte und die verwendete Mikrowelle die Versuche aufgrund von zu hoher Druckentwicklung abbrach, war die Verwendung von Triethylenglykol erfolgreich.^[89,90,91] Das hochsiedende Lösungsmittel ließ sich anschließend durch Waschen der Reaktionsmischung mit Wasser entfernen und so wurde über diesen Weg das Thionurethan (*R*)-**47** in einer hohen

^[86] C.-W. Yang, T.-H. Hsia, C.-C. Chen, C.-K. Lai, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4069–4072.

^[87] H. He, L.-Y. Chen, W.-Y. Wong, W.-H. Chan, A. W. M. Lee, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4181–4184.

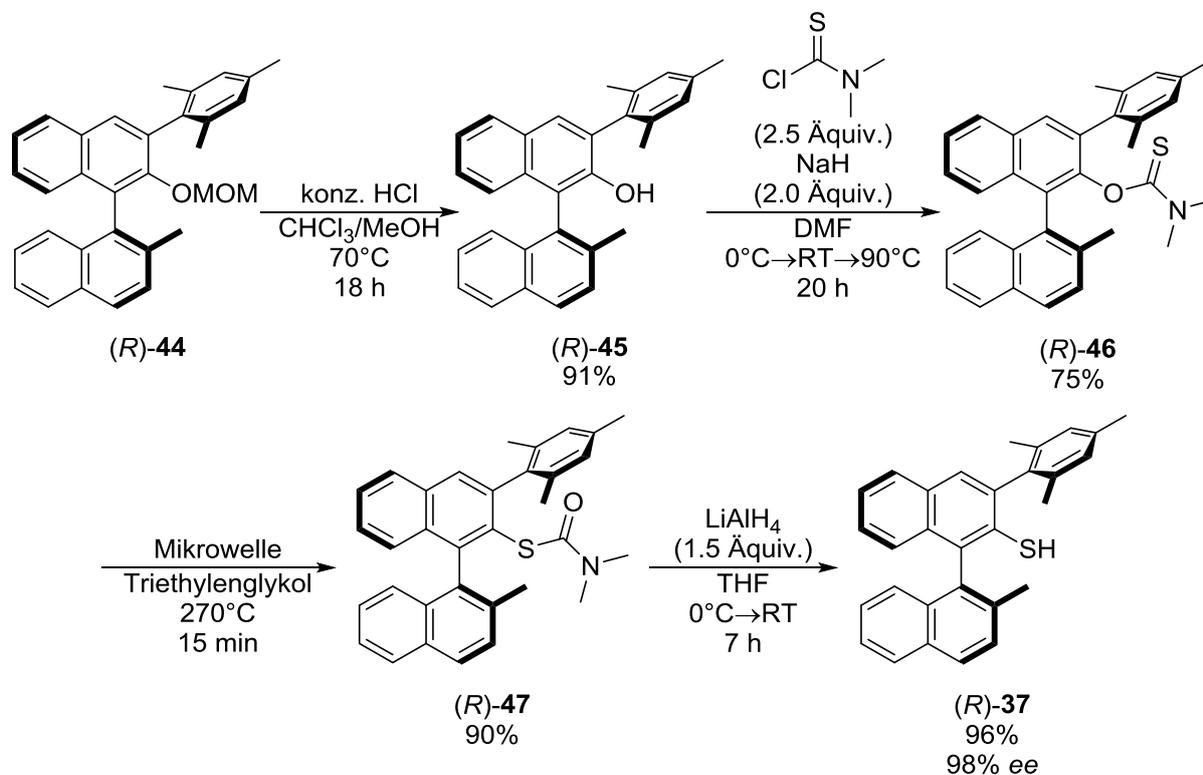
^[88] a) P. García-García, F. Lay, P. García-García, C. Rabalakos, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4363–4366 sowie die entsprechende Hintergrundinformation; b) S. Cossu, G. F. Painter, D. Fabbri, G. Valle, O. De Lucchi, R. A. J. Smith, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6073.

^[89] Sdp. von Ethylenglykol: 197°C; Sdp. von Diethylenglykol: 245°C; Sdp. von Triglyme: 195°C; Sdp. von Triethylenglykol: 291°C.

^[90] In der Literatur wurden häufig DMA oder NMP als Lösungsmittel für NEWMAN-KWART-Umlagerungen mit Mikrowellenstrahlung verwendet. Für jüngere Beispiele siehe: a) J. D. Moseley, R. F. Sankey, O. N. Tang, J. P. Gilday, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4685–4689; b) J. D. Moseley, P. Lenden, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4120–4125; c) J. D. Moseley, P. Lenden, M. Lockwood, K. Ruda, J.-P. Sherlock, A. D. Thomson, J. P. Gilday, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 30–40; d) J. P. Gilday, P. Lenden, J. D. Moseley, B. G. Cox, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3130–3134.

^[91] Für Beispiele von katalysierten NEWMAN-KWART-Umlagerungen siehe: a) S. Brooker, G. B. Caygill, P. D. Croucher, T. C. Davidson, D. L. J. Clive, S. R. Magnuson, S. P. Cramer, C. Y. Ralston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3113–3121; b) J. N. Harvey, J. Jover, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, P. Murray, J. S. Renny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7612–7615; c) A. J. Perkowski, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15684–15687.

Ausbeute von 90% erhalten $[(R)\text{-46}\rightarrow(R)\text{-47}]$.^[92] Im letzten Schritt der Synthesesequenz wurde die S-Carbamoylgruppe abgespalten, um das Thiol $(R)\text{-37}$ freizusetzen. Dies gelang einem Protokoll von LEE folgend mit LiAlH_4 und lieferte den Liganden $(R)\text{-37}$ in einer sehr hohen Ausbeute von 96% $[(R)\text{-47}\rightarrow(R)\text{-37}]$.^[87]



Schema 2.5: Einf\u00fchrung der Thiolgruppe in Ligand (*R*)-37.

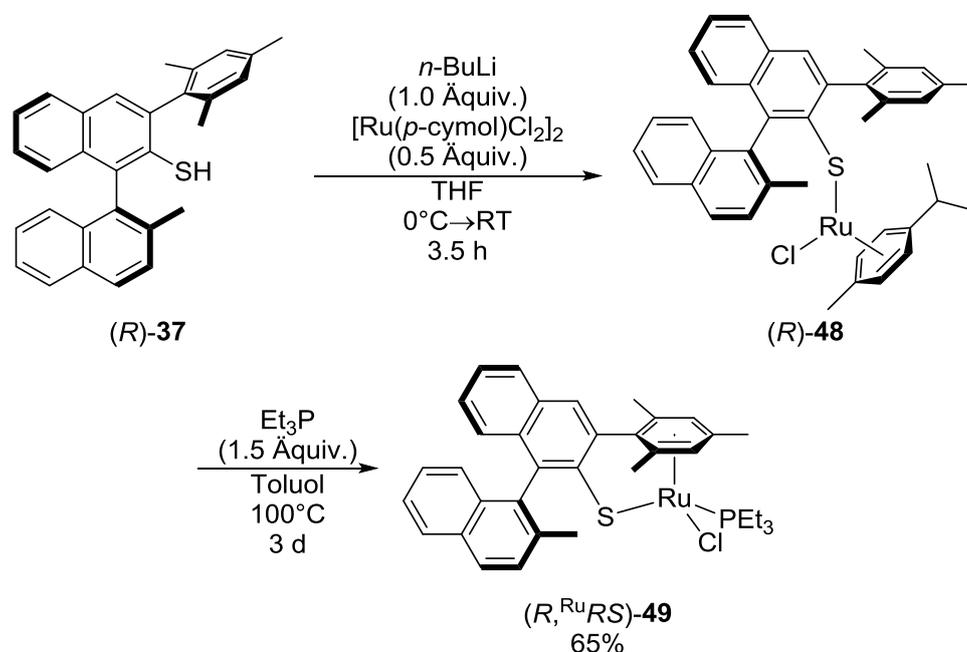
Um zu \u00fcberpr\u00fcfen, ob die hohen Temperaturen der NEWMAN-KWART-Umlagerung Einfluss auf den Erhalt des Enantiomeren\u00fcberschusses des Liganden (*R*)-37 hatte, wurde das erhaltene Material mittels chiraler HPLC untersucht. Um eine racemische Referenzprobe zu erhalten, wurde die gezeigte Syntheseroute ausgehend von (*R*)-Binol [(*R*)-36] wiederholt und so der Ligand (*S*)-37 erhalten (nicht gezeigt).^[93] Eine kleine Menge beider Enantiomere wurde gemischt und so eine racemische Referenzprobe f\u00fcr die HPLC-Analyse erhalten. Die Untersuchung ergab, dass der Ligand (*R*)-37 noch immer einen Enantiomeren\u00fcberschuss von 98% aufweist und somit die Bedingungen der NEWMAN-KWART-Umlagerung keine Racemisierung hervorgerufen hatten.

^[92] Im Gegensatz zum beschriebenen Thiolurethan (*R*)-46 weisen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum vom Thionurethan (*R*)-47 einen einfachen Signalsatz auf.

^[93] Die Einzelheiten der Syntheseroute ausgehend von (*R*)-Binol [(*R*)-36] k\u00f6nnen dem EXPERIMENTELLEN TEIL dieser Arbeit entnommen werden.

2.1.5 Darstellung des ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexes [(*R*)-35]⁺[BAr^F₄]⁻

Der ungesättigte Rutheniumthiolatkomplex [(*R*)-35]⁺[BAr^F₄]⁻ wurde analog zu den achiralen Rutheniumthiolatkomplexen [27a–c]⁺[BAr^F₄]⁻ nach einer Abwandlung der Vorschrift von OHKI und TATSUMI dargestellt (Schema 2.6).^[49] Ausgehend von Ligand (*R*)-37 wurde zunächst der Rutheniumchloridkomplex (*R*,^{Ru}*RS*)-49 hergestellt. Die Deprotonierung der Thiolfunktion in Verbindung (*R*)-37 und anschließende Umsetzung mit [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ ergab eine tiefblaue Lösung, was auf die Bildung des koordinativ ungesättigten 16-Valenzelektronenkomplexes (*R*)-48 hinweist [(*R*)-37→(*R*)-48]. Da diese Verbindung (*R*)-48 sehr luftempfindlich ist, wurde sie nicht isoliert, sondern lediglich überschüssige Salze nach einem Lösungsmitteltausch von THF zu Toluol abfiltriert. Anschließend wurde Et₃P zu der Reaktionsmischung gegeben, woraufhin sich die Lösung rot färbte, was auf die Bildung eines 18-Valenzelektronenkomplexes hindeutet. Nach 3 Tagen bei 100°C verdrängt die Mesitylgruppe des Thiolatliganden den *p*-Cymol-Liganden am Metallzentrum vollständig, und es wurde der thiolatverbrückte Rutheniumchloridkomplex (*R*,^{Ru}*RS*)-49 in einer moderaten Ausbeute von 65% erhalten [(*R*)-48→(*R*,^{Ru}*RS*)-49]. Auffällig ist, dass für die Verdrängungsreaktion harschere Bedingungen nötig sind als für die Darstellung der Stammverbindung 50a, bei der 65°C für 16 h ausreichen. Da im Ruthenium(II)-Komplex (*R*,^{Ru}*RS*)-49 zwei Stereoelemente, eines am Thiolatliganden und eines am Metallzentrum, vorhanden sind, wird dieser als eine Mischung von zwei Diastereomeren erhalten.



Schema 2.6: Darstellung des Rutheniumchloridkomplexes (*R*,^{Ru}*RS*)-49 ausgehend von (*R*)-37.

Interessanterweise zeigten ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass das Verhältnis der Diastereomere (*R*,^{Ru}*R*)-**49** und (*R*,^{Ru}*S*)-**49** abhängig vom Lösungsmittel ist (Abbildung 2.2). In Benzol-*d*₆ wurde ein Diastereomerenverhältnis von 80:20 und in Dichlormethan-*d*₂ ein Verhältnis von 60:40 festgestellt. Diese Verhältnisse stellten sich jeweils innerhalb von 2 h nach dem Tausch des entsprechenden Lösungsmittels ein. Dies muss auf eine Epimerisierung am Rutheniumzentrum zurückzuführen sein. Durch 2D-NOESY-Experimente wurde festgestellt, dass (*R*,^{Ru}*S*)-**49** als Hauptmengendiastereomer in Benzol-*d*₆ vorliegt. Das Diastereomerenverhältnis von 60:40 in Dichlormethan-*d*₂ ließ keine eindeutige Bestimmung des Hauptmengendiastereomers zu.

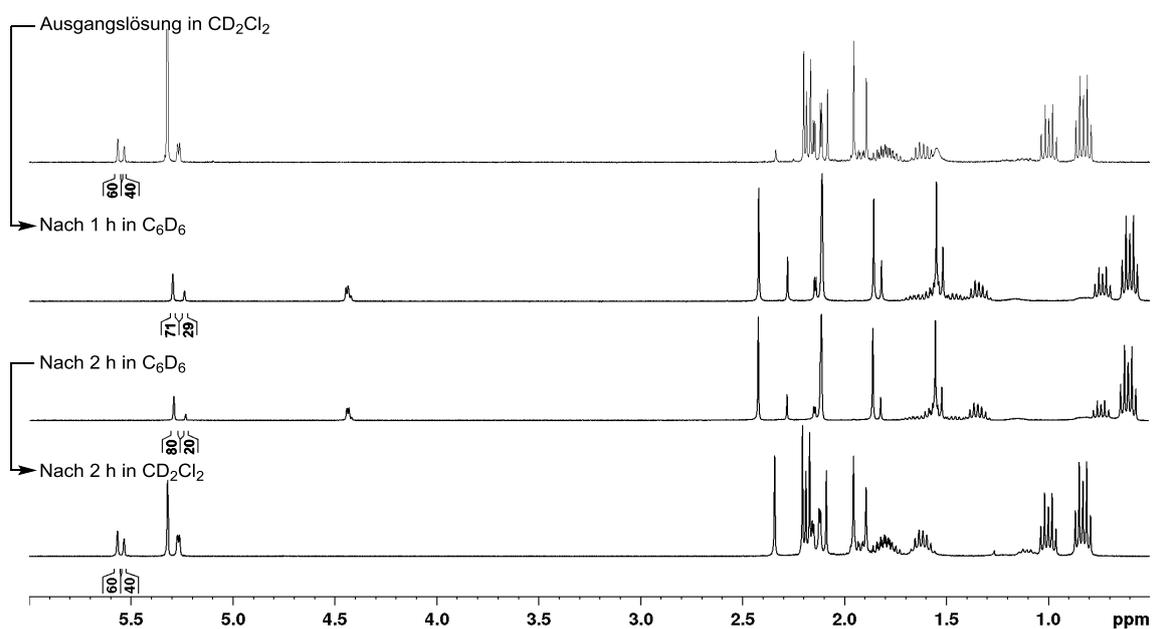


Abbildung 2.2: Lösungsmittelabhängigkeit des Diastereomerenverhältnisses von (*R*,^{Ru}*RS*)-**49**.

Die Labilität der Konfiguration am Rutheniumzentrum in diesem Chloridkomplex ist jedoch unerheblich, da die Stereoinformation nach der Chloridabstraktion im nächsten Schritt ohnehin verloren geht. Des Weiteren lieferte die Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse. Dabei kristallisierte das zuvor beschriebene Hauptmengendiastereomer (*R*,^{Ru}*S*)-**49** aus, dessen Molekülstruktur nachfolgend dargestellt ist (Abbildung 2.3).^[94] Die kristallographischen Daten stimmen weitestgehend mit denen der Stammverbindung **50a** überein (nicht gezeigt).^[95] Die Ru–S-Bindung ist mit 2.380(2) Å (Ru–S) annähernd gleich lang wie die Bindung in dem achiralen Komplex **50a** 2.388(2) Å (Ru–S). Der

^[94] Die kristallographischen Daten können dem Anhang dieser Arbeit oder der CCDC Datenbank entnommen werden. Der Komplex (*R*,^{Ru}*S*)-**49** ist dort unter der Nummer CCDC-1515411 gelistet. In jeder Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle (*R*,^{Ru}*S*)-**49**. Zur Vereinfachung ist hier nur eines der beiden Moleküle dargestellt.

^[95] Die kristallographischen Daten können der CCDC Datenbank entnommen werden. Der Komplex **50a** ist dort unter der Nummer CCDC-679590 gelistet.

Abstand der Ru–Cl-Bindung fällt mit 2.413(2) Å (Ru–Cl) etwas kürzer aus als die 2.489(2) Å (Ru–Cl) von **50a**. Die Ru–P-Bindung hingegen ist mit 2.357(3) Å (Ru–P) etwas länger als 2.329(2) Å (Ru–P) in der Stammverbindung. Der Komplex weist eine verzerrt-tetraedrische Geometrie am Rutheniumzentrum auf. Der Bindungswinkel zwischen Schwefel und Phosphor fällt mit 88.9(1)° (S–Ru–P) größer aus als mit 84.85(5)° (S–Ru–P) in der Stammverbindung. Der Winkel, der sich zwischen Schwefel und Chloridligand aufspannt, ist hingegen mit 88.17(9)° (S–Ru–Cl) deutlich kleiner als mit 93.18(4)° (S–Ru–Cl) in Komplex **50a**. Zwischen Chloridligand und Phosphorligand besteht ein Winkel von 86.0(1)° (Cl–Ru–P), welcher etwas kleiner ist als mit 88.22(5)° (Cl–Ru–P) im achiralen Komplex.

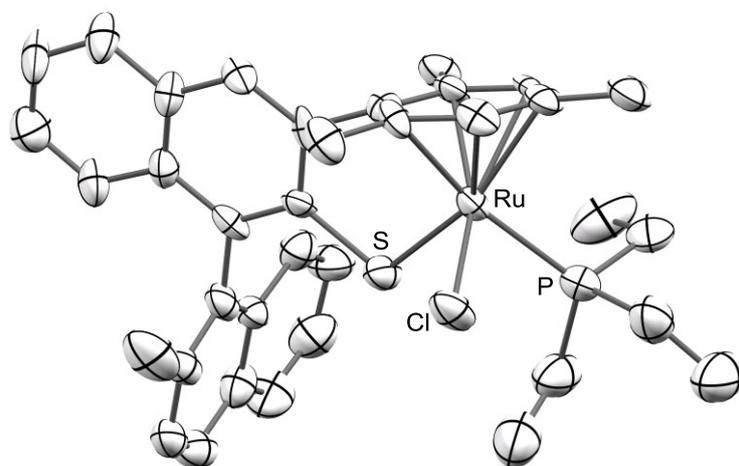
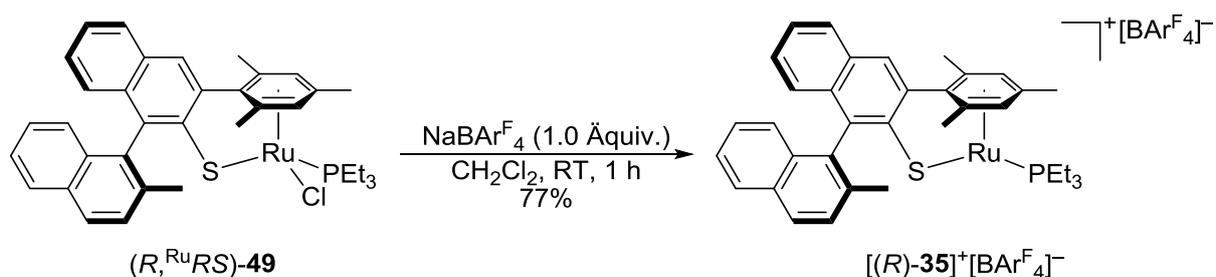


Abbildung 2.3 ORTEP-Darstellung und POV-RAY-Visualisierung der Molekülstruktur des Rutheniumchloridkomplex (*R,RuS*)-**49**.

Diese im Vergleich zu **50a** veränderten Winkel und Bindungslängen könnten auf eine Abstoßung zwischen dem Phosphorliganden und dem Binaphthylrückgrat zurückzuführen sein und einen ersten Hinweis darauf geben, dass eine der beiden Rutheniumseiten im ungesättigten Komplex $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ schlechter zugänglich sein könnte. Besonders der im Vergleich zur Stammverbindung gestreckte Winkel zwischen Thiolatligand und Phosphin unterstreicht dies. Die anderen Winkel zu Heteroatomen um das Metallzentrum werden dementsprechend gestaucht und fallen kleiner aus. Im Falle des Winkels zwischen Schwefelligand und Chlorid ist dieser sogar 5° kleiner.

Der kationische, koordinativ ungesättigte Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ wurde nach Chloridabstraktion mit $\text{NaBAr}_4^{\text{F}}$ in einer moderaten Ausbeute von 77% als dunkelblauer Feststoff erhalten (Gleichung 2.1).



Gleichung 2.1: Darstellung des Rutheniumthiolatkomplexes [(R)-35]⁺[BARF₄]⁻ durch Chloridabstraktion.

Dieser chirale Ruthenium(II)-Komplex [(R)-35]⁺[BARF₄]⁻ ist luftempfindlich und wurde deshalb in einer Glovebox gelagert und eingewogen. Alle Versuche, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, schlugen fehl und führten in der Regel zur Zersetzung der Verbindung. Versuche zur Chloridabstraktion mit dem Carborat Na[CHB₁₁Me₅Br₆], um den Komplex [(R)-35]⁺[CHB₁₁Me₅Br₆]⁻ mit vermutlich besseren Kristallisationseigenschaften zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl (nicht gezeigt).^[96]

2.2 NMR-spektroskopische Untersuchung zur Diastereoselektivität der Si–H-Bindungsaktivierung mit [(R)-35]⁺[BARF₄]⁻

Um mehr über die Fähigkeit des Rutheniumthiolatkomplexes [(R)-35]⁺[BARF₄]⁻ zur Si–H-Bindungsaktivierung zu erfahren, wurde diese NMR-spektroskopisch untersucht.^[97] Dazu wurde in einer Glovebox zu Komplex [(R)-35]⁺[BARF₄]⁻ ein Überschuss von Me₂PhSiH (**15a**) oder MePh₂SiH (**15b**) gegeben und die Mischung unmittelbar danach in Dichlormethan-*d*₂ vermessen {[[(R)-35]⁺[BARF₄]⁻ → [*syn*-(R,^{Ru}S)-35·SiH]⁺[BARF₄]⁻ und [*syn*-(R,^{Ru}R)-35·SiH]⁺[BARF₄]⁻, Schema 2.7}. Bei Raumtemperatur wurden ausschließlich breite Resonanzsignale detektiert, eine gute Auflösung wurde jedoch bei 250 K erhalten. Dabei wurde beobachtet, dass die beiden Addukte [*syn*-(R,^{Ru}S)-35·SiH]⁺[BARF₄]⁻ und [*syn*-(R,^{Ru}R)-35·SiH]⁺[BARF₄]⁻ unabhängig vom verwendeten Hydrosilan in einem Diastereomerenverhältnis von 70:30 gebildet werden. Dieses Experiment zeigt, dass durch das Binaphthylrückgrat des Thiolatliganden eine faciale, wenn auch moderate Selektivität induziert wird. Es war uns jedoch nicht wie zuvor beim Chloridkomplex (R,^{Ru}RS)-**49** möglich, die jeweiligen Hauptmengendiastereomere über 2D-NOESY-Experimente zu identifizieren. Die Rutheniumhydride zeigen jeweils ein Dublett als ¹H-NMR-Resonanzsignal bei δ –8.20 ppm (Hauptmengendiastereomer) und δ –8.25 ppm

^[96] Für Beispiele von koordinativ ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexen mit Carborananionen siehe: Lit. [62b].

^[97] Für eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Si–H-Bindungsaktivierung mit anderen koordinativ ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexen siehe: Lit. [10a].

2.3 Fazit

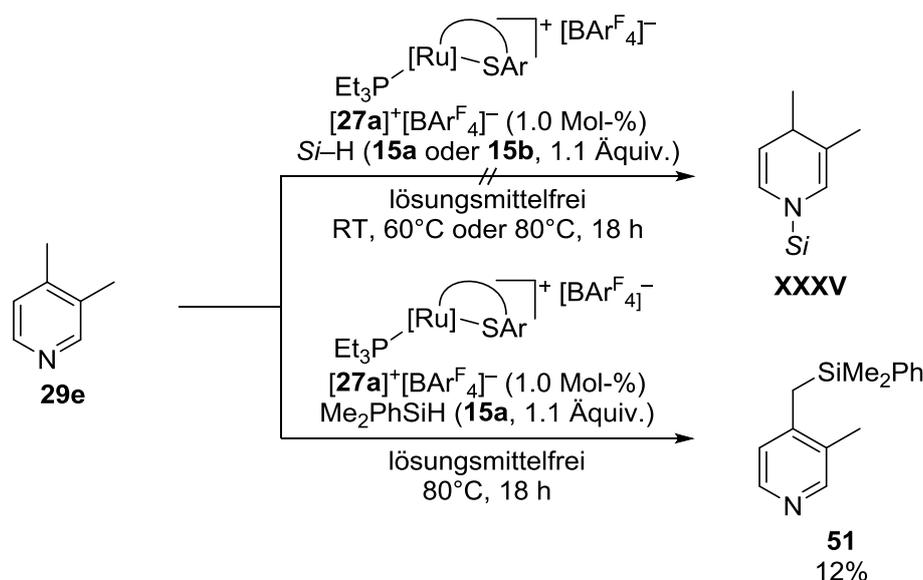
In diesem Kapitel wurde eine Syntheseroute zu dem axial chiralen Rutheniumthiolatkomplex [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ vorgestellt. Zunächst wurde die Synthese des binaphthylbasierten Thiolliganden (*R*)-**37** gezeigt. Der Schlüsselschritt dieser war die Einführung der Thiolgruppe mittels einer NEWMAN-KWART-Umlagerung, welche ohne Verlust des Enantiomerenüberschusses des verwendeten Materials gelang. Durch den Vergleich mit einer racemischen Probe wurde ein Enantiomerenüberschuss von 98% bei dem Liganden (*R*)-**37** festgestellt. Des Weiteren wurde der diastereomere Rutheniumchloridkomplex (*R,R*)-**49** dargestellt und die Lösungsmittelabhängigkeit des Diastereomerenverhältnisses gezeigt. Die Molekülstruktur des Hauptmengendiastereomers (*R,R*)-**49** wurde durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls bestätigt. Auffällig an der aufgelösten Struktur war, dass der Winkel am Rutheniumzentrum zwischen Thiolligand und Phosphinligand im Vergleich zur Stammverbindung **50a** deutlich gestreckt ist. Dies könnte einen ersten Hinweis auf die unterschiedliche Zugänglichkeit beider Seiten am trigonal planaren Rutheniumthiolatkomplex [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ geben. Durch Chloridabstraktion mit NaBAr^F₄ wurde dann der Komplex (*R,R*)-**49** in den ungesättigten, kationischen Rutheniumthiolatkomplex [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ überführt. Abschließend wurde die Si-H-Bindungsaktivierung der Hydrosilane **15a** und **15b** mit [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde die Bildung der beiden Hydrosilanaddukte [*syn*-(*R,R*)-**35**·SiH]⁺[BAr^F₄]⁻ und [*syn*-(*R,R*)-**35**·SiH]⁺[BAr^F₄]⁻ in einem Diastereomerenverhältnis von 70:30 unabhängig vom verwendeten Hydrosilan beobachtet. Hauptmengen- und Unterschussdiastereomer ließen sich jedoch nicht eindeutig zuordnen. Das erhaltene Diastereomerenverhältnis zeigt, dass das chirale Rückgrat des Ruthenium(II)-Komplexes [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ in der Lage ist, Diastereoselektivität am Rutheniumzentrum zu induzieren. Die Anwendung des erhaltenen chiralen Hydrosilanaddukt wird nun im folgenden Kapitel in verschiedenen Reaktionen, wie der 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen, vorgestellt.

3 ANWENDUNG DES AXIAL CHIRALEN RUTHENIUMTHIOLAT-KOMPLEXES IN DER ASYMMETRISCHEN KATALYSE

In diesem Kapitel wird untersucht, ob mit dem Komplex $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ in unterschiedlichen asymmetrischen Katalysen Enantiomerenüberschüsse erzielt werden können. Dabei wird zunächst auf das Ziel der vorliegenden Arbeit, die asymmetrische 1,4-Reduktion von Pyridinen, eingegangen. Danach wird die Enantioinduktion bei der Hydrosilylierung von Iminen und Ketonen untersucht.

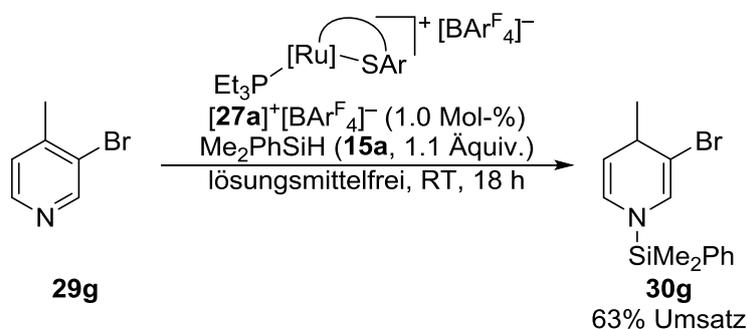
3.1 Experimente zur asymmetrischen 1,4-Reduktion von Pyridinen

Wir begannen unsere Arbeiten zur asymmetrischen 1,4-Reduktion von Pyridinen mit der Suche nach einem geeigneten prochiralen Modellsubstrat. Bei genauerer Betrachtung kommen als einfachste Substrate zwei Vertreter der Lutidine in Frage, nämlich die Konstitutionsisomere 3,4-Lutidin (**29e**) und 2,4-Lutidin (**29f**). Da in den Arbeiten von KÖNIGS und OESTREICH zur Reduktion von Pyridinen katalysiert durch $[27a]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ 2-substituierte Substrate mit Ausnahme von Chinolinen nicht reagierten, schlossen wir 2,4-Lutidin (**29f**) zunächst aus.^[66] Somit unterwarfen wir 3,4-Lutidin (**29e**) den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen (Schema 3.1). Es zeigte sich, dass dieses Substrat weder mit Me_2PhSiH (**15a**) noch mit MePh_2SiH (**15b**) nach jener Reaktionsvorschrift zu reduzieren war.



Schema 3.1: Experimente zur 1,4-Reduktion von 3,4-Lutidin bei unterschiedlichen Temperaturen.

Das Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 60°C bzw. 80°C lieferte ebenfalls nicht das gewünschte Produkt **XXXV**. Mit Me₂PhSiH (**15a**) ließ sich bei 80°C jedoch ein anderes Produkt isolieren, bei dem es sich um die an der Methylgruppe in 4-Position silylierte Verbindung **51** handelte (**29e**→**51**). Weitere Untersuchungen zu dieser interessanten Reaktion sind in Kapitel 4 beschrieben. Als alternatives Substrat zu 3,4-Lutidin (**29e**) wurde 3-Brom-4-methylpyridin (**29g**) gewählt und es zeigte sich, dass sich dieses nach der von KÖNIGS entwickelten Reaktionsvorschrift mit Me₂PhSiH (**15a**) reduzieren ließ (**29g**→**30g**, Gleichung 3.1); es wurde das 1,4-Dihydropyridin **30g** erhalten. Um einer Zersetzung vor den nachfolgenden Untersuchungen zur analytischen Trennung der Enantiomere vorzubeugen, wurde die Reaktionsmischung in der Glovebox aufgearbeitet, Lösungsmittel im Hochvakuum unter Schutzgasatmosphäre entfernt und die Verbindung anschließend in der Glovebox gelagert.

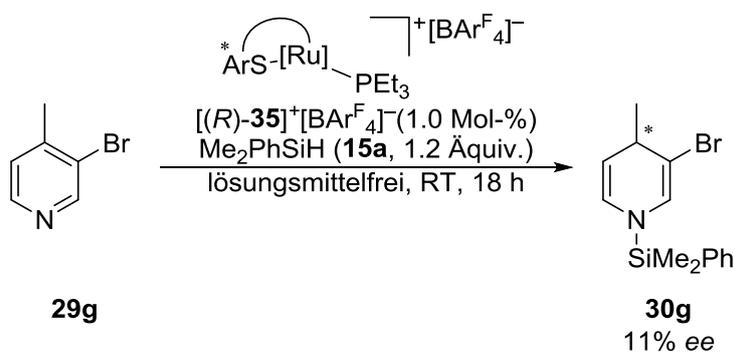


Gleichung 3.1: Katalytische 1,4-Hydro-silylierung von Pyridin **29g** mit Me₂PhSiH (**15a**) und $[27a]^+[BArF_4]^-$.

Nachdem ein geeignetes Modells substrat gefunden war, versuchten wir mit unterschiedlichen Methoden die beiden Enantiomere zu detektieren beziehungsweise analytisch zu trennen. Da die Verbindung **30g** zur Zersetzung neigt, konzentrierten wir uns zunächst auf „mildere“ Methoden als chirale GC- oder HPLC-Methoden. Es wurden unterschiedliche chirale, campherbasierte Lanthanoidshiftreagenzien getestet, jedoch wurden mit diesen keine gut aufgelösten ¹H-NMR-Spektren erhalten.^[98] Mit chiralen GC-Methoden wurden ebenfalls keine brauchbaren Ergebnisse erzielt, da sich 1,4-Dihydropyridin **30g** unter den gewählten Bedingungen zersetzte. Letztlich war es möglich, die Enantiomere mittels analytischer HPLC an einer chiralen stationären Phase zu trennen. Hierbei wurde eine Methode entwickelt, die mit 100% *n*-Heptan als mobiler Phase und bei 11°C Säulentemperatur schonend für den Analyten war. Mit einem Modells substrat und einer Methode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses konnten wir nun den chiralen Katalysator $[(R)\text{-}35]^+[BArF_4]^-$ testen.

^[98] G. R. Sullivan in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: E. L. Eliel, N. L. Allinger), Wiley, Hoboken, 1973.

Dafür wählten wir die gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor für die Reduktion mit dem achiralen Katalysator $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$. Die Reaktion verlief mit dem chiralen Komplex $[(R)\text{-}\mathbf{35}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ jedoch unselektiver und lieferte das Produkt $\mathbf{30g}$ in einer komplexen Mischung aus mehreren, nicht charakterisierbaren Verbindungen ($\mathbf{29g} \rightarrow \mathbf{30g}$, Gleichung 3.2). Da das gewünschte Produkt zu instabil war um es mit herkömmlichen Methoden wie Chromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid aufzureinigen, konnte keine Ausbeute bestimmt werden. Mit der zuvor entwickelten analytischen HPLC-Methode ließ sich ein Enantiomerenüberschuss von 11% feststellen, welcher jedoch aufgrund der Verunreinigung der Verbindung nicht als gesichert gilt. Es ist dennoch ein vielversprechendes Ergebnis, ist es doch das erste Beispiel für eine 1,4-Reduktion eines Pyridinderivats mit Enantioinduktion. Bei einer Wiederholung des Experiments wurde erneut das 1,4-Dihydropyridin $\mathbf{30g}$ in einer komplexen Mischung mit anderen Verbindungen erhalten und ein Enantiomerenüberschuss von 11% ermittelt.

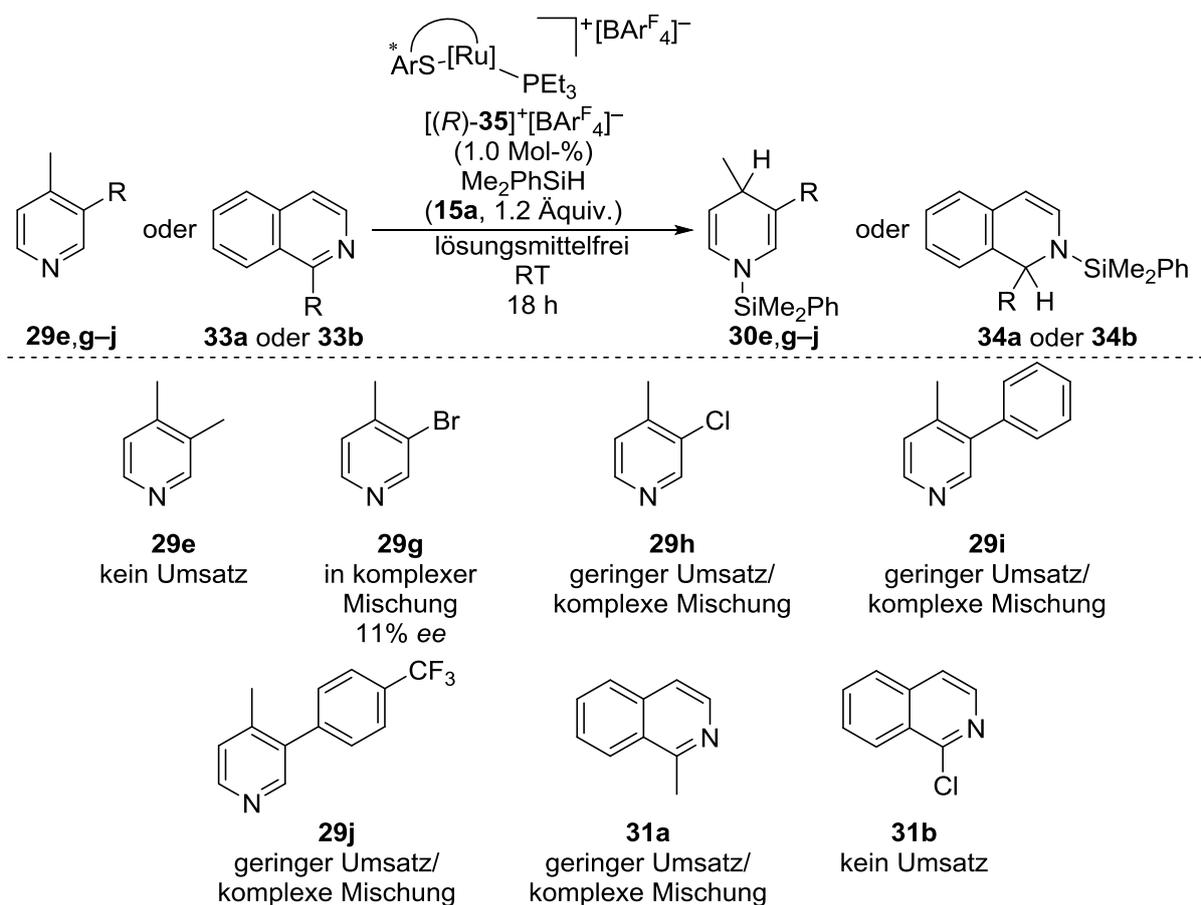


Gleichung 3.2: Asymmetrische 1,4-Hydrosilylierung von Pyridin $\mathbf{29g}$ mit Me_2PhSiH ($\mathbf{15a}$) katalysiert durch $[(R)\text{-}\mathbf{35}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$.

Wurde MePh_2SiH ($\mathbf{15b}$) unter den gleichen Reaktionsbedingungen verwendet, verlief die Reaktion noch unselektiver und es wurden nur Spuren des entsprechenden 1,4-Dihydropyridins detektiert (nicht gezeigt). Wir testeten nun, ob andere 3,4-substituierte Pyridine ($\mathbf{29h}$, $\mathbf{29i}$ und $\mathbf{29j}$) oder Isochinoline ($\mathbf{33a}$ oder $\mathbf{33b}$) sauberer reagierten (Schema 3.2). Das chloresubstituierte Derivat $\mathbf{29h}$ lieferte nur eine komplexe Mischung verschiedener Produkte. Die in 3-Position arylsubstituierten Pyridine $\mathbf{29i}$ und $\mathbf{29j}$ zeigten unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur einen geringen Umsatz zu den jeweiligen komplexen Produktgemischen. Besonders interessant waren Isochinoline für uns, da es eine Reihe chiraler, biologisch aktiver Isochinolinalkaloide mit pharmakologischer Bedeutung gibt.^[99] In den vorherigen Experimenten von KÖNIGS ließen sich einige Isochinolinderivate in

^[99] Für jüngere Übersichtsartikel zur pharmakologischen Bedeutung und enantioselektiven Synthese von Isochinolinalkaloiden siehe: a) M. Chrzanowska, A. Grajewska, M. D. Rozwadowska, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12369–12465; b) M. Iranshahy, R. J. Quinn, M. Iranshahi, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 15900–15913; c) M. Chrzanowska, M. D. Rozwadowska, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3341–3370.

sehr hohen Ausbeuten zu den entsprechenden 1,2-Dihydroisochinolinen reduzieren (nicht gezeigt).^[100] In unseren Untersuchungen mit dem chiralen Rutheniumthiolatkomplex [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ wurden jedoch keine guten Ergebnisse erzielt. Das Isochinolinderivat **33a**, welches sich von dem achiralen Ruthenium(II)-Komplex [**27a**]⁺[BAr^F₄]⁻ zu 75% umsetzen ließ, zeigte hier auch nach verlängerter Reaktionszeit nur sehr geringen Umsatz zu einer komplexen Mischung. Die Reaktion des chlosubstituierten Isochinolins **33b** blieb ganz aus.



Schemata 3.2: Experimente zur 1,4-Reduktion verschiedener 3,4-substituierter Pyridine und Isochinoline.

Diese Ergebnisse bleiben insgesamt hinter den Erwartungen zurück und zeigen, dass der chirale, binaphthylbasierte Rutheniumthiolatkomplex [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻, obwohl er das erste Beispiel für eine asymmetrische 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen lieferte, eher ungeeignet für diese Reaktion ist.

^[100] Lit. [66]; Beispiele sind im Kapitel 1.6 in der vorliegenden Arbeit aufgeführt.

3.2 Experimente zur Erhöhung der Produktstabilität von 1,4-Dihydropyridinen

Um das im vorhergegangenen Kapitel beschriebene 1,4-Dihydropyridinderivat **30g** zu isolieren und damit die Ausbeute bestimmen sowie den Enantiomerenüberschuss bestätigen zu können, zogen wir in Erwägung, die Stabilität des Produktes durch Folgereaktionen zu erhöhen. Die Idee war, die erhaltene Produktmischung mit einem Elektrophil umzusetzen und so die Silylgruppe am Stickstoffatom dagegen auszutauschen. Im Idealfall könnten so stabilere Derivate erhalten werden, die durch Chromatographie aufgereinigt werden könnten. In der Literatur sind einige Fälle beschrieben, in denen 1,4-Dihydropyridine, 1,2-Dihydropyridine oder Tetrahydropyridine mit Elektrophilen umgesetzt und dadurch in stabile Verbindungen überführt wurden.^[71,101] Einige der berichteten Methoden, wie zum Beispiel die Umsetzung mit Acetylchlorid oder Benzylchlorid nach OHMURA und SUGINOME oder die Reaktion mit Aceton nach NIKONOV, wurden bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von SÜßE an 1,4-hydroborierten Pyridinen getestet, waren jedoch erfolglos geblieben (nicht gezeigt).^[102]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst unterschiedliche Protokolle zur Umsetzung mit den Säurechloriden PNB-Cl (**52**), Ns-Cl (**53**) und QUS-Cl (**54**), die bei *N*-silylierten Tetrahydropyridinen von CHANG und Mitarbeitern angewendet wurden, an dem einfachen 1,4-hydrosilylierten Pyridin **30a** getestet (Abbildung 3.1).^[103] Die Bildung der entsprechenden Amide blieb jedoch aus. Die Gruppe um NIKONOV

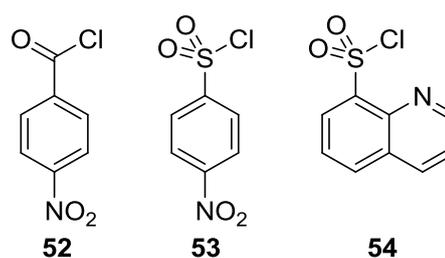


Abbildung 3.1: PNB-Cl (**52**), Ns-Cl (**53**) und QUS-Cl (**54**).

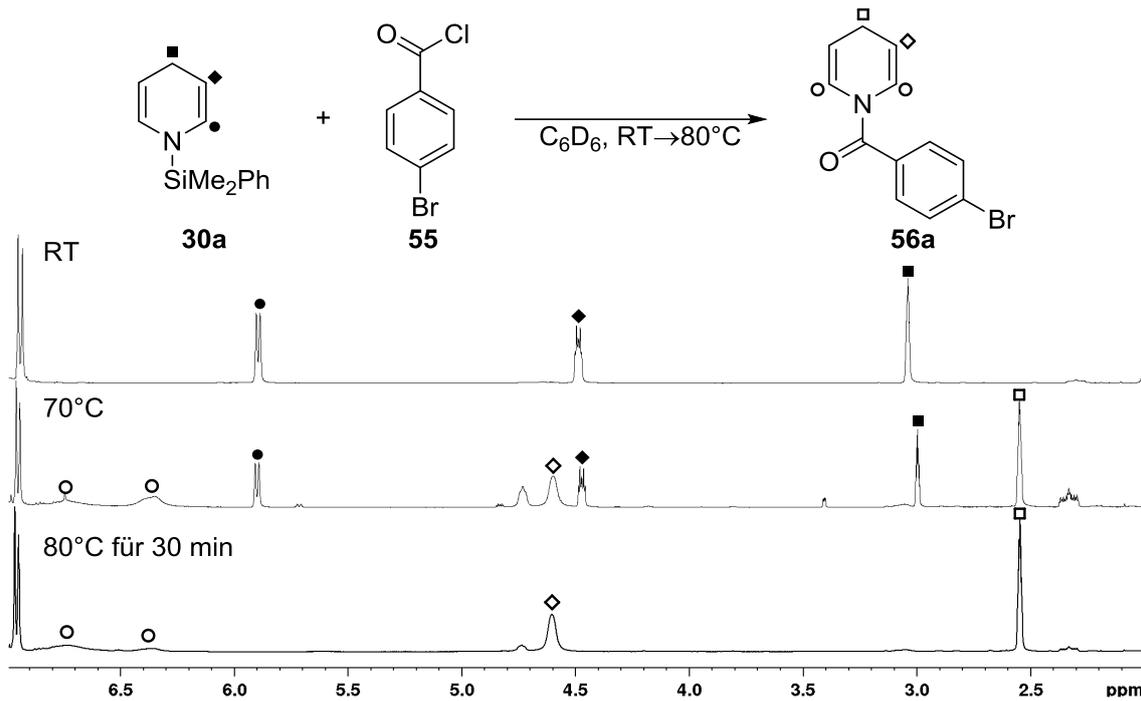
berichtete im Zuge ihrer Methode zur Hydrosilylierung von Pyridinen die Umsetzung von 1,4-Dihydropyridin **30a** mit 4-Brombenzoylchlorid **55** bei 80°C zu Verbindung **56a** (nicht gezeigt). Diesen Ansatz griffen wir auf, nutzten die berichteten Reaktionsbedingungen und verfolgten die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch.^[104] Dazu wurde zunächst nach der Reaktionsvorschrift von KÖNIGS^[66] Verbindung **30a** dargestellt, diese mit Säurechlorid **55** in Benzol-*d*₆ gemischt und die Mischung im NMR-Spektrometer auf 80°C erhitzt (Schema 3.3). Dabei wurden in jeweils 5°C-Schritten Spektren aufgenommen. Es zeigte sich, dass bei 70°C die Bildung von **56a** beginnt und nach 30 min bei 80°C abgeschlossen ist (**30a+55**→**56a**).

^[101] K. Oshima, T. Ohmura, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3699–3702.

^[102] L. Süße, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Berlin, **2013**.

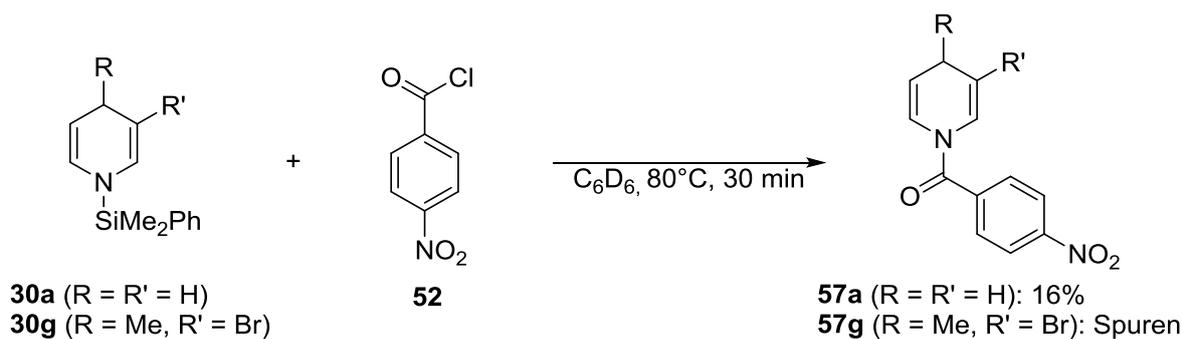
^[103] N. Gandhamsetty, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15176–15184.

^[104] Für Details siehe die Hintergrundinformation zu: Lit. [71].



Schema 3.3: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren zur Bildung von Säureamid **56a**.

Somit waren Reaktionsbedingungen für die Überführung von Dihydropyridinen in stabilere Derivate gefunden. Da in den Studien von CHANG und Mitarbeitern ausschließlich elektronenarme Säurechloride (vgl. Abbildung 3.1) verwendet wurden, leiteten wir daraus ab, dass die entsprechenden Amide besonders stabil und/oder leichter zu bilden sind. Daher wurde für die nachfolgenden Reaktionen das elektronenarme 4-Nitrobenzoylchlorid (**52**) verwendet. Setzten wir dieses mit Dihydropyridin **30a** bei 80°C um, ließ sich das Säureamid **57a** in einer geringen Ausbeute von 16% nach Chromatographie isolieren (**30a**→**57a**, Schema 3.4). Dies zeigt auf der einen Seite, dass es so möglich ist, stabilere Derivate, die mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt werden können, zu erhalten. Auf der anderen Seite macht die niedrige Ausbeute von 16% bei dem einfachsten Derivat **57a** deutlich, dass sich die Dihydropyridine nur unter großen Verlusten überführen lassen. Dies bestätigte sich auch bei der Umsetzung von 1,4-Dihydropyridin **30g** mit **52** unter den gleichen Reaktionsbedingungen. So wurde das entsprechende Derivat **57g** zwar in Spuren ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen, ließ sich jedoch nicht isolieren (**30g**→**57g**, Schema 3.4). Damit erschien uns eine Umsetzung der nach Katalyse mit [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ erhaltenen Reaktionsmischung wenig sinnvoll. Als Konsequenz dieser Ergebnisse wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.



Schema 3.4: Die Bildung der Säureamide **57a** und **57g**.

3.3 Hydrosilylierung von Iminen katalysiert durch den chiralen Rutheniumthiolatkomplex [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻

Da die Ergebnisse der 1,4-Reduktion von Pyridinen nicht den Erwartungen entsprachen, widmeten wir uns der Hydrosilylierung von Iminen, um mit dieser Reaktion das Vermögen zur Enantioinduktion des chiralen Rutheniumthiolatkomplexes [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ dennoch zeigen zu können. HERMEKE und OESTREICH haben beschrieben, dass die Rutheniumthiolatkomplexe [**27a–c**]⁺[BAr^F₄]⁻ bevorzugt die dehydrierende Kupplung von Iminen mit Hydrosilanen zu den entsprechenden *N*-Silylenaminen anstatt der Hydrosilylierung katalysieren.^[56,105] Dabei wird Diwasserstoff freigesetzt und die Bildung des entsprechenden Amins wird typischerweise nur in kleinen Mengen beobachtet. Ähnliche Ergebnisse erhielt KÖNIGS zuvor bei der dehydrierenden Kupplung von enolisierbaren Ketonen mit Hydrosilanen zu den entsprechenden Silylenolethern.^[63] Anschließend zeigte STAHL, dass Silylenolether unter Diwasserstoffatmosphäre von Rutheniumthiolatkomplex [**27a**]⁺[BAr^F₄]⁻ zu Silylethern reduziert werden.^[10a] Daraufhin wurde angenommen, dass bei der dehydrierenden Kupplung von Ketonen mit Hydrosilanen nach verlängerten Reaktionszeiten die entstehenden Silylenolether mit dem freigesetzten Diwasserstoff reduziert werden können. Im Zuge ihrer Dissertation beschäftigte sich BÄHR mit der asymmetrischen Hydrosilylierung von Ketiminen und Ketonen mit chiralen Rutheniumthiolatkomplexen.^[72,106] Durch NMR-spektroskopische Studien wurde dabei der Reaktionsmechanismus aufgeklärt und eine versteckte Hydrierung mit Diwasserstoff nachgewiesen (Schema 3.5). Für die Hydrosilylierung von Iminen mit Komplex [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ wird ein ähnlicher Mechanismus angenommen. Der ungesättigte, chirale Ruthenium(II)-Komplex (*R*)-**XXXV** aktiviert zunächst reversibel das Hydrosilan, wobei sich die beiden Addukte *syn*-(*R*,^{Ru}*S*)-**XXXVI** und *syn*-(*R*,^{Ru}*R*)-**XXXVI** bilden [(*R*)-**XXXV** → *syn*-(*R*,^{Ru}*S*)-**XXXVI** + *syn*-(*R*,^{Ru}*R*)-**XXXVI**]. Anschließend wird die Silylgruppe auf das LEWIS-basische Stick-

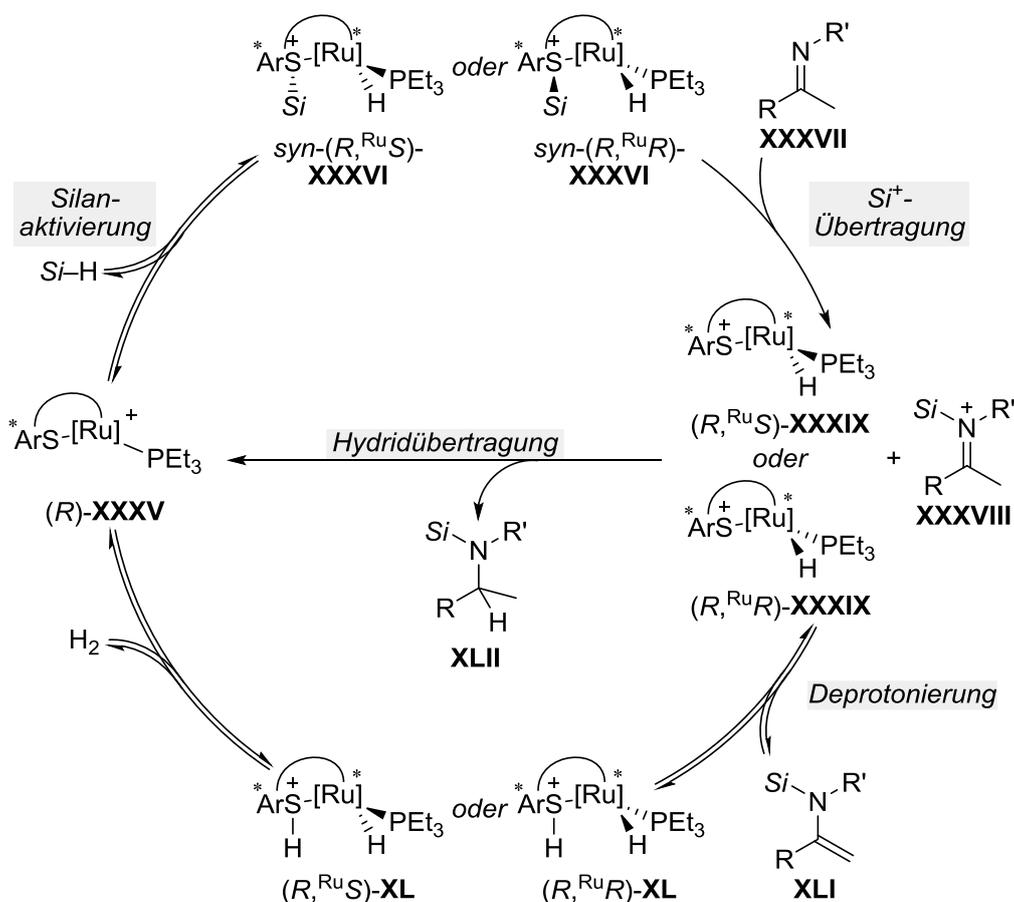
^[105] J. Hermeke, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2015**.

^[106] Teile des Promotionsvorhabens sind bereits publiziert: S. Bähr, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, 36, 935–943.

stoffatom des Imins **XXXVII** übertragen, wodurch das Silyliminiumion **XXXVIII** gebildet wird [$\text{syn}-(R,^{Ru}S)\text{-XXXVI}/\text{syn}-(R,^{Ru}R)\text{-XXXVI+XXXVII} \rightarrow (R,^{Ru}S)\text{-XXXIX}/(R,^{Ru}R)\text{-XXXIX+XXXVIII}$]. Das LEWIS-basische Schwefelatom in den Komplexen $(R,^{Ru}S)\text{-XXXIX}$ und $(R,^{Ru}R)\text{-XXXIX}$ kann nun das Iminiumion **XXXVIII** an der $\alpha\text{-C-H}$ -aciden Methylgruppe deprotonieren, woraufhin die Wasserstoffaddukte $(R,^{Ru}S)\text{-XL}$ und $(R,^{Ru}R)\text{-XL}$ sowie das *N*-Silylenamin **XLI** gebildet werden [$(R,^{Ru}S)\text{-XXXIX}/(R,^{Ru}R)\text{-XXXIX+XXXVIII} \rightarrow (R,^{Ru}S)\text{-XL}/(R,^{Ru}R)\text{-XL+XLI}$]. Anschließend können die Addukte $(R,^{Ru}S)\text{-XL}$ und $(R,^{Ru}R)\text{-XL}$ elementaren Diwasserstoff freigeben, wodurch sich der Katalysezyklus schließt [$(R,^{Ru}S)\text{-XL}/(R,^{Ru}R)\text{-XL} \rightarrow (R)\text{-XXXV}$]. Während der Reaktionsführung wird demzufolge eine Gasentwicklung beobachtet. Mit geschlossenem Reaktionsgefäß wird der Diwasserstoff jedoch nicht aus dem System entfernt und mit verlängerten Reaktionszeiten greift die Rückreaktion. Der ungesättigte, kationische Rutheniumthiolatkomplex $(R)\text{-XXXV}$ aktiviert reversibel den elementaren Diwasserstoff und es bilden sich die Addukte $(R,^{Ru}S)\text{-XL}$ und $(R,^{Ru}R)\text{-XL}$ zurück [$(R)\text{-XXXV} \rightarrow (R,^{Ru}S)\text{-XL}+(R,^{Ru}R)\text{-XL}$]. Es ist nicht geklärt, ob die Reduktion des *N*-Silylenamins **XLI** durch die Wasserstoffaddukte $(R,^{Ru}S)\text{-XL}$ und $(R,^{Ru}R)\text{-XL}$ konzertiert oder schrittweise erfolgt; es wird jedoch ein schrittweiser Mechanismus angenommen.^[107] Dabei wird zunächst Enamin **XLI** protoniert und Silyliminiumion **XXXVIII** erhalten [$(R,^{Ru}S)\text{-XL}/(R,^{Ru}R)\text{-XL+XLI} \rightarrow (R,^{Ru}S)\text{-XXXIX}/(R,^{Ru}R)\text{-XXXIX+XXXVIII}$]. Nun fungieren die Rutheniumhydride $(R,^{Ru}S)\text{-XXXIX}/(R,^{Ru}R)\text{-XXXIX}$ als Reduktionsmittel für **XXXVIII**, das Produkt Amin **XLII** wird erhalten und im gleichen Schritt der Katalysator $(R)\text{-XXXV}$ zurückgebildet [$(R,^{Ru}S)\text{-XXXIX}/(R,^{Ru}R)\text{-XXXIX+XXXVIII} \rightarrow (R)\text{-XXXV+XLII}$]. Dieser Schritt ist zugleich enantioselektivitätsbestimmend. Dieser Katalysekreislauf beinhaltet sowohl kooperative Si–H- als auch H–H-Bindungsaktivierung und liefert eine Erklärung für die Bildung des Amins bei geschlossenem Reaktionsgefäß unter Berücksichtigung der von HERMEKE beobachteten dehydrierenden Kupplung zu *N*-Silylenaminen **XLI**.^[56] Weiter argumentiert BÄHR, dass der direkte Hydrosilylierungsweg (kleiner Kreislauf, Schema 3.5, oben) mit dem Hydrierweg (großer Kreislauf, Schema 3.5) konkurriert, da in ihren Untersuchungen bei kurzen Reaktionszeiten immer eine Mischung aus *N*-Silylenamin **XLI** und *N*-Silylamin **XLII** erhalten wurde.^[106] Obwohl die Zwischenstufen $(R,^{Ru}S)\text{-XXXIX}$, $(R,^{Ru}R)\text{-XXXIX}$ und **XXXVIII** für den irreversiblen Reduktionsschritt in beiden Fällen die gleichen sind, kann das Diastereomerenverhältnis der beiden Hydride $(R,^{Ru}S)\text{-XXXIX}$ und $(R,^{Ru}R)\text{-XXXIX}$ und in Folge dessen der Enantiomerenüberschuss des Produktes **XLII** unterschiedlich sein. Die nach der Aktivierung des Hydrosilans durch $(R)\text{-XXXV}$ erhaltenen Diastereomere $\text{syn}-(R,^{Ru}S)\text{-XXXVI}$ und $\text{syn}-(R,^{Ru}R)\text{-XXXVI}$ werden, wie in Kapitel 2.2 untersucht, in unterschiedlichen Verhältnissen und Geschwindigkeiten gebildet. Des

^[107] Für eine genaue, durch Rechnungen unterstützte Untersuchung des Mechanismus der Hydrierung von Iminen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe siehe: A. Lefranc, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10009–10016.

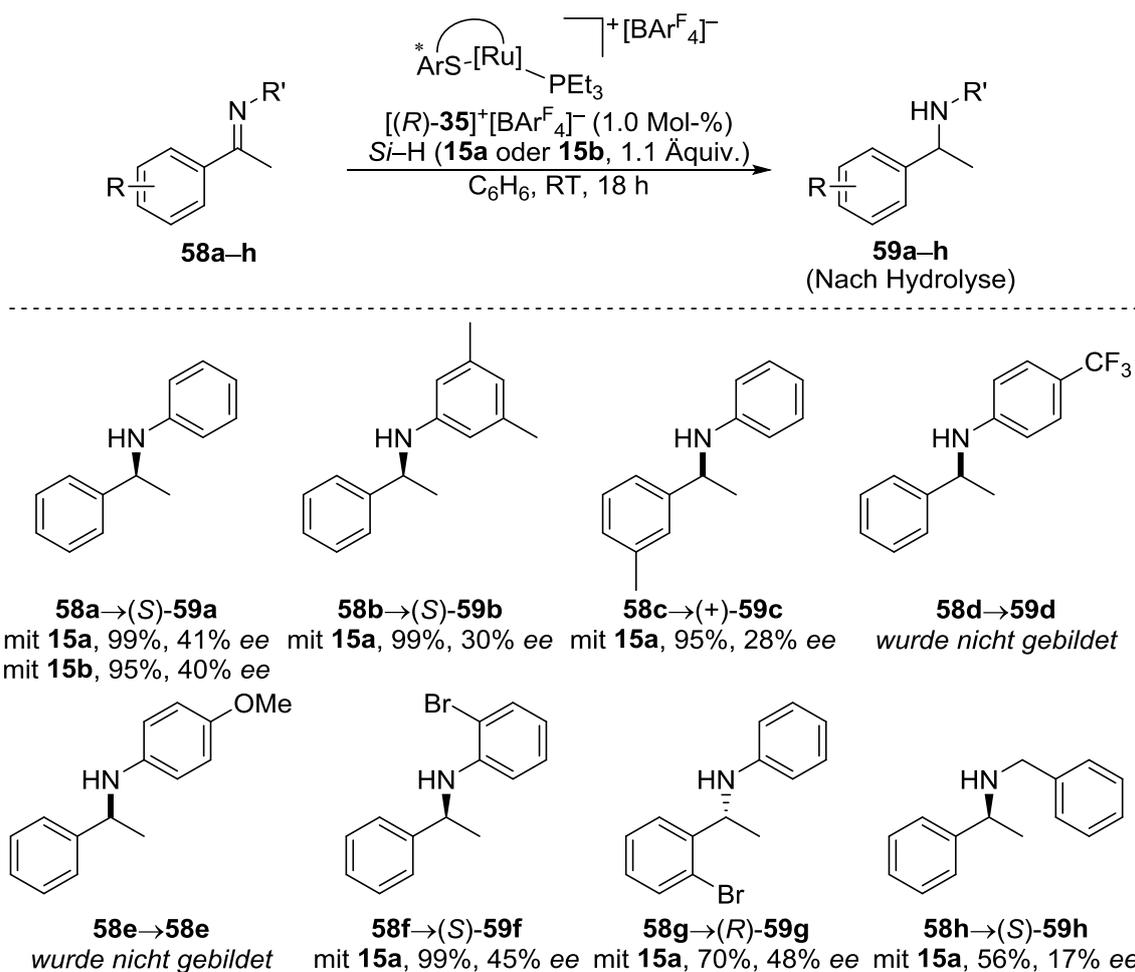
Weiteren wird die Silylübertragung beider Komplexe unterschiedlich verlaufen und einen Einfluss auf das Verhältnis von $(R,^{Ru}S)$ -**XXXIX** zu $(R,^{Ru}R)$ -**XXXIX** nehmen. Werden diese Komplexe auf dem Weg der Diwasserstoffaktivierung gebildet, wird ihr Diastereomerenverhältnis aufgrund der unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten wahrscheinlich anders sein als nach der Hydrosilanaktivierung. Als Konsequenz setzt sich der Enantiomerenüberschuss von Produkt **XLII** aus vielen Faktoren zusammen und kann nicht auf einen bestimmten Schritt zurückgeführt werden. BÄHR beschreibt zudem weitere mögliche Nebenreaktionen, die Einfluss auf die Produktbildung haben können; diese werden hier jedoch nicht weiter erläutert.



Schema 3.5: Mechanismus der Hydrosilylierung von enolisierbaren Iminen katalysiert durch chirale Rutheniumthiolatkomplexe angelehnt an BÄHR.^[106]

Um die Hydrosilylierung von Ketiminen mit dem Katalysator $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}_4\text{F}_4]^-$ zu realisieren, wurde die Reaktion in einem geschlossenen Reaktionsgefäß durchzuführen und das entsprechende Hydrosilan über eine Spritze durch ein Septum hinzugegeben. Durch das geschlossene Gefäß wird das Entweichen des gebildeten Diwasserstoffes verhindert und so kann dieser vom Katalysator zur Reduktion des durch dehydrierende Kupplung gebildeten *N*-Silylenamins genutzt werden. Mit dieser Reaktionsführung werden somit ausschließlich die

entsprechenden *N*-Silylamine erhalten. In unseren Studien mit $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^F_4]^-$ testeten wir die *N*-arylsubstituierten, von Acetophenon abgeleiteten Imine **58a–h** (Schema 3.6). Alle Reaktionen wurden in der Regel mit Hydrosilan **15a** über Nacht bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Stammverbindung **58a** ließ sich mit Me_2PhSiH (**15a**) in quantitativer Ausbeute mit moderaten Enantiomerenüberschuss von 41% *ee* in das Amin (*S*)-**59a** überführen [58a→(*S*)-59a, Schema 3.6, Mitte]. Wurde für diese Reaktion unter den gleichen Bedingungen MePh_2SiH (**15b**) verwendet, wurde das entsprechende Amin (*S*)-**59a** in ebenfalls quantitativer Ausbeute mit vergleichbarem Enantiomerenüberschuss von 40% *ee* isoliert [58a→(*S*)-59a, Schema 3.6, Mitte]. Wie zuvor bei den Untersuchungen zur reversiblen Si–H-Bindungsaktivierung mit $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^F_4]^-$ schien das Substitutionsmuster am Hydrosilan keinen Einfluss auf den stereochemischen Ausgang der Reaktion zu nehmen (vgl. Kapitel 2.2). Der sterisch anspruchsvolle Arylrest in Derivat **58b** sorgte für eine geringere Enantioinduktion von 30% *ee* [58b→(*S*)-59b, Schema 3.6, Mitte]. Das methylsubstituierte Derivat **58c** lieferte ebenfalls einen verringerten Enantiomerenüberschuss von 28% bei einer sehr hohen Ausbeute von 95% [58c→(+)-59c, Schema 3.6, Mitte].



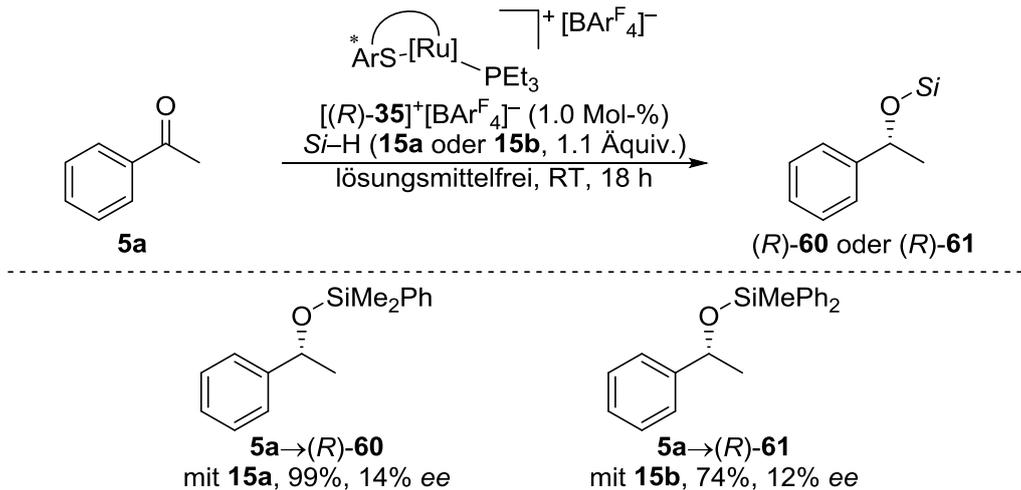
Schema 3.6: Substratbreite der Hydrosilylierung von Iminen katalysiert durch Ruthenium-thiolatkomplex $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^F_4]^-$.

Die Substrate **58d** mit einer CF₃-Gruppe und **58e** mit einer OMe-Gruppe wurden nicht umgesetzt (Schema 3.6, Mitte und unten). Die Verbindung **58f** mit einem Bromsubstituenten an der aromatischen Schutzgruppe lieferte hingegen 45% ee [**58f**→(*S*)-**59f**, Schema 3.6, unten]. Das Derivat **58g** mit einem Bromsubstituenten in *ortho*-Position des aromatischen Rests wurde mit einer geringeren Ausbeute von 70% umgesetzt, lieferte jedoch den höchsten Enantiomerenüberschuss von 48% [**58g**→(*R*)-**59g**, Schema 3.6, unten]. Wurde die Schutzgruppe am Stickstoffatom zu Benzyl gewechselt, verringerten sich sowohl Ausbeute als auch Enantiomerenüberschuss [**58h**→(*S*)-**59h**, Schema 3.6, unten].

3.4 Hydrosilylierung von Ketonen katalysiert durch den chiralen Rutheniumthiolatkomplex [(*R*)-**35**]⁺[**BAr**^F₄]⁻

Neben der Hydrosilylierung von Iminen wurde der Katalysator auch auf die asymmetrische Reduktion von Acetophenon angewandt.^[108] Es wurden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, also auf ein verschlossenes Reaktionsgefäß geachtet. Wie zuvor von KÖNIGS beschrieben, katalysieren Rutheniumthiolatkomplexe die dehydrierende Kupplung von Acetophenonderivaten mit Hydrosilanen zu den entsprechenden Silylenolethern.^[63] Wie bei der dehydrierenden Kupplung von Hydrosilanen mit Iminen wird bei der Bildung von Silylenolethern Diwasserstoff freigesetzt. Durch ein geschlossenes Reaktionsgefäß wird das Entweichen des Wasserstoffs verhindert und dieser steht für die Reduktion des Silylenolethers zur Verfügung. Die Hydrosilylierung von Acetophenon **5a** wurde mit den Hydrosilanen **15a** und **15b** getestet, wobei die Reaktionsmischungen jeweils über Nacht lösungsmittelfrei bei Raumtemperatur gerührt wurden (Schema 3.7). Die Enantiomerenüberschüsse waren mit beiden Hydrosilanen gering. So wurde bei Verwendung von Me₂PhSiH (**15a**) der Silylether (*R*)-**60** zwar in quantitativer Ausbeute aber nur mit 14% ee erhalten [**5a**→(*R*)-**60**, Schema 3.7]. Wurde die Hydrosilylierung mit MePh₂SiH (**15b**) durchgeführt, verringerte sich die Ausbeute und der Enantiomerenüberschuss war mit 12% ee ähnlich niedrig [**5a**→(*R*)-**61**, Schema 3.7]. Die vorherige Beobachtung, dass die Wahl des Hydrosilans keinen Einfluss auf die Enantioinduktion hat, bestätigte sich wieder. Der im vorhergegangenen Kapitel gezeigte Mechanismus zur Hydrosilylierung von Iminen wurde von BÄHR ebenfalls für die Reduktion von Acetophenonderivaten formuliert (Kapitel 3.3).^[106] Daher wird davon ausgegangen, dass dieser auch hier gilt. Aufgrund der niedrigen Enantiomerenüberschüsse wurde die Hydrosilylierung von Acetophenonderivaten nicht weiterverfolgt.

^[108] Für einen Übersichtsartikel siehe: L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 324, 123–139.



Schema 3.7: Hydrosilylierung von Acetophenon katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-}35]^+ [\text{BARF}_4]^-$.

3.5 Kinetische Racematspaltung von Alkoholen durch dehydrierende Si–O-Kupplung mit dem chiralen Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-}35]^+ [\text{BARF}_4]^-$

Eine weitere interessante Reaktion, der wir uns widmeten, war die kinetische Racematspaltung von Alkoholen durch dehydrierende Si–O-Kupplung mit Hydrosilanen katalysiert durch den chiralen Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-}35]^+ [\text{BARF}_4]^-$. Das Konzept der kinetischen Racematspaltung von Alkoholen mit Hydrosilanen wurde von der Gruppe um OESTREICH entwickelt; einige Erfolge auf diesem Gebiet wurden bereits mit kupferkatalysierten Si–O-Kupplungen verzeichnet. RENDLER und OESTREICH gelang zunächst die kinetische Racematspaltung donorsubstituierter Alkohole mit siliciumstereogenen Hydrosilanen (nicht gezeigt).^[109,110] Diese Strategie wurde dann von WEICKGENANT und OESTREICH zur kinetischen Racematspaltung donorsubstituierter Alkohole mit achiralen Hydrosilanen weiterentwickelt, wobei chirale binol- und taddolbasierte Phosphorliganden Anwendung fanden.^[111] In jüngster Zeit gelang es DONG und OESTREICH diese Methode auf donorfrem Alkohole zu übertragen, wobei ein Katalysatorsystem, welches ausschließlich aus kommerziell erhältlichen Verbindungen besteht, zum Einsatz kommt.^[112] Wir versuchten, diese

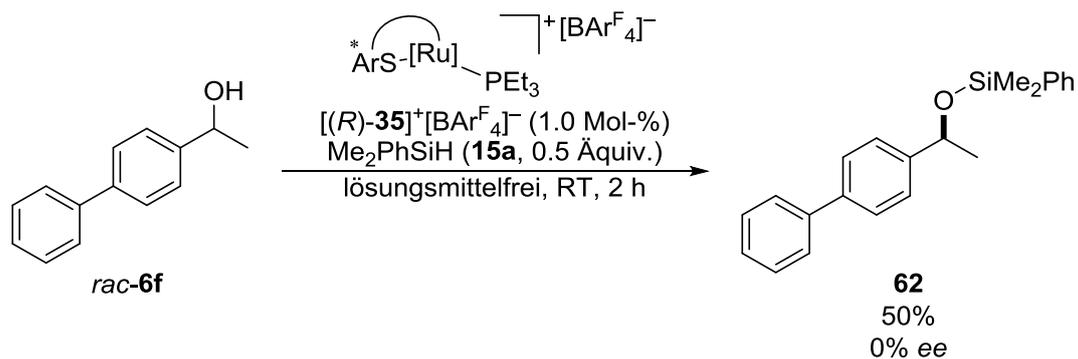
^[109] a) S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624; b) S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11512–11528; c) B. Karatas, S. Rendler, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1435–1440.

^[110] Für ein Highlight siehe: S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 248–250.

^[111] a) A. Weickgenannt, M. Mewald, T. W. T. Muesmann, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2223–2226; b) A. Weickgenannt, M. Mewald, M. Oestreich, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1497–1504.

^[112] X. Dong, A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15547.

Vorgehensweise auf unser Katalysatorsystem zu übertragen. Dazu wurde der racemische Alkohol *rac*-**6f** zusammen mit dem chiralen Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ vorgelegt und zu dieser Mischung langsam 0.5 Äquivalente Me_2PhSiH (**15a**) getropft. Wir erhofften uns, dass der chirale Katalysator eines der beiden Enantiomere des Alkohols *rac*-**6f** bevorzugt mit dem Hydrosilan kuppelt und es somit zu einer kinetischen Racematspaltung kommt (Schema 3.8). Beim Zutropfen des Hydrosilans wurde eine starke Gasentwicklung beobachtet, was auf eine dehydrierende Si–O-Kupplung zwischen den beiden Reaktionspartnern unter Ausstoß von Diwasserstoff hinweist. In der Tat wurde der Silylether **62** nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur in einer hohen Ausbeute von 50% erhalten werden [**6f**+**15a**→**62**, Schema 3.8]. Jedoch wurde nach der Untersuchung des Produktes **62** und nicht umgesetztem Edukt **6f** mittels analytischer HPLC an chiraler stationärer Phase weder beim Silylenolether noch beim Alkohol ein Enantiomerenüberschuss festgestellt. Die Verringerung der Reaktionstemperatur auf -78°C lieferte das gleiche Ergebnis. Vermutlich findet aufgrund der schnellen Übertragung des Silyliumions auf das Sauerstoffatom des Alkohols keine Unterscheidung der beiden Enantiomere statt.



Schema 3.8: Experiment zur kinetischen Racematspaltung von Alkoholen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$.

3.6 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Anwendungen des im vorhergegangenen Kapitel dargestellten chiralen Rutheniumthiolatkomplexes $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in einigen asymmetrischen Reaktionen gezeigt. Bei der Anwendung des Komplexes in der asymmetrischen 1,4-Reduktion von Pyridinen konnte 3-Brom-4-methylpyridin (**29g**) in das 1,4-Dihydropyridin **30g** mit einem Enantiomerenüberschuss von 11% überführt werden. Jedoch wurde das Produkt **30g** verunreinigt durch mehrere undefinierte Verbindungen erhalten und ließ sich aufgrund seiner geringen Stabilität nicht aufreinigen. Dies blieb auch das einzige Beispiel einer erfolgreichen 1,4-Hydrosilylierung von prochiralen Pyridinen mit $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$. Um **30g** dennoch isolieren und somit die Ausbeute bestimmen sowie den Enantiomerenüberschuss bestätigen zu

können, wurde versucht, dieses Produkt in eine stabilere Verbindung zu überführen. Die Entwicklung einer effizienten Methode zur Überführung in ein Amid war jedoch nicht möglich. Des Weiteren wurde in diesem Kapitel die asymmetrische Hydrosilylierung von Iminen mit $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ gezeigt. Bei der Untersuchung der Substratbreite wurden die entsprechenden Amine in hohen Ausbeuten mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 48% erhalten. Die asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon (**5a**) lieferte hingegen nur geringe Enantiomerenüberschüsse von höchstens 15% und wurde deswegen nicht weiterverfolgt. Abschließend wurde die kinetische Racematspaltung von Alkoholen mit Hydrosilanen, katalysiert durch $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$, untersucht. Erfolge blieben dabei jedoch aus.

Die dargestellten asymmetrischen Reaktionen zeigen, dass es grundsätzlich möglich ist, Enantiomerenüberschüsse mit dem axial chiralen Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ zu erzielen. Um die Eigenschaften des Komplexes zu verbessern, sind unterschiedliche Ansätze denkbar (Abbildung 3.2). Zum einen könnte ein zweites Stereoelement eingeführt werden. Die Verwendung eines chiralen Phosphinliganden in Kombination mit dem axial chiralen Binaphthylrückgrat könnte in den gezeigten Transformationen zu höheren Enantiomerenüberschüssen führen. BÄHR synthetisierte während ihrer Dissertation unterschiedliche chirale Phosphinliganden und stellte Rutheniumthiolatkomplexe mit ihnen her.^[72,106] Diese könnten mit dem hier beschriebenen System kombiniert werden. Ebenfalls könnte anstatt des $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ -Anions ein chirales schwachkoordinierendes Anion verwendet werden. Ein anderer Ansatz wäre die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten in 3'- oder 7'-Position am Binaphthylrückgrat, um die Zugänglichkeit der *Re*-Seite oder der *Si*-Seite zu verringern. Eine Alternative dazu wäre der Austausch der Methylgruppe in 2'-Position gegen eine sterisch anspruchsvollere Gruppe wie eine *t*-Butyl- oder *i*-Propyleinheit. Mit derartigen Modifikationen könnte es möglich sein, einen Katalysator zu synthetisieren, der die 1,4-Reduktion von Pyridinen effizienter und mit höheren Enantiomerenüberschüssen vermittelt.

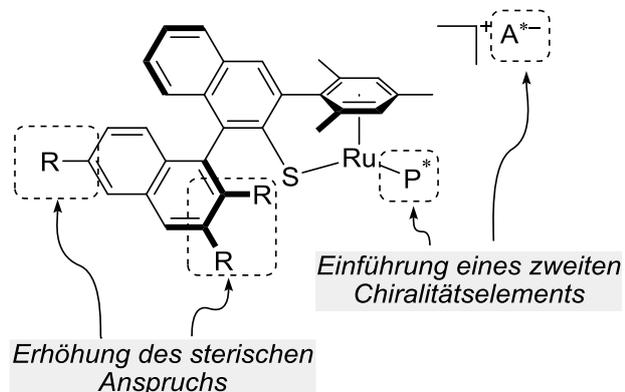


Abbildung 3.2: Optimierung des chiralen Katalysator-motivs.

4 BENZYLISCHE C–H-SILYLIERUNG VON PYRIDINEN KATALYSIERT DURCH RUTHENIUMTHIOLATKOMPLEXE

In diesem Kapitel wird die Bildung des bei den Arbeiten zur asymmetrischen 1,4-Hydrosilylierung beobachteten Nebenprodukts **51** untersucht. Es werden unterschiedliche Reaktionsbedingungen zur Optimierung des Umsatzes getestet. Des Weiteren wird versucht, die Reaktion auf weitere Heteroaromaten und andere Pyridine zu übertragen.

4.1 Einleitung

In den letzten Jahren ist das Gebiet der katalytischen C–H-Silylierung in den Fokus der modernen synthetischen Chemie gerückt und demzufolge wurden große Fortschritte auf diesem Gebiet gemacht.^[113] Grund für das Interesse ist die große Bandbreite möglicher Reaktionen mit den erhaltenen Organosiliciumverbindungen.^[114] Dabei ist das Feld der C(sp²)-H-Bindungssilylierung wesentlich umfangreicher erforscht als das Gebiet der C(sp³)-H-Bindungssilylierung.^[115] Viele der beschriebenen Methoden sind entweder Ringschlussreaktionen oder benötigen dirigierende Gruppen wie Pyridin- oder Aminsubstituenten.^[116,117,118] Katalytische Reaktionen, die ohne diese beiden Triebkräfte auskommen, sind jedoch eher selten. STOLTZ und GRUBBS entwickelten eine Methode zur katalytischen

[113] Für Übersichtsartikel zu katalytischer C–H-Silylierung siehe: a) C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975; b) Z. Xu, W.-S. Huang, J. Zhang, L.-W. Xu, *Synthesis* **2015**, *47*, 3645–3668; c) R. Sharma; R. Kumar; I. Kumar; B. Singh, U. Sharma, *Synthesis* **2015**, *47*, 2347–2366; d) Lit. [9].

[114] T. Hiyama in *Organometallics in Synthesis* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Hoboken, **2013**, S. 373–544.

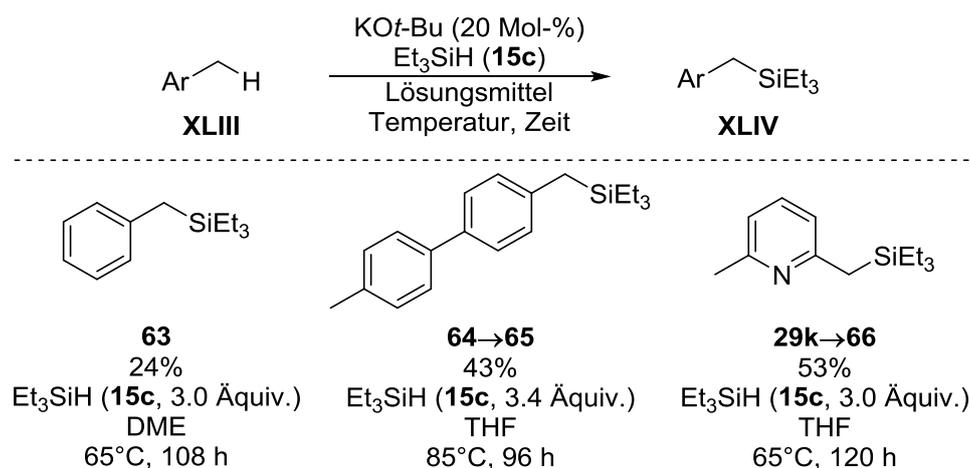
[115] Die C(sp²)-H-Bindungssilylierungen werden im Kapitel 5 behandelt.

[116] Für Beispiele von intramolekularen C(sp³)-H-Bindungssilylierungen siehe: a) E. M. Simmons, J. F. Hartwig, *Nature* **2012**, *483*, 70–73.; b) Y. Kuninobu, T. Nakahara, H. Takeshima, K. Takai, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 426–428.; c) N. Ghavtadze, F. S. Melkonyan, A. V. Gulevich, C. Huang, V. Gevorgyan, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 122–125; d) B. Li, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6586–6589; e) M. Murai, H. Takeshima, H. Morita, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5407–5414; f) T. Lee, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8723–8727.

[117] Für Beispiele C(sp³)-H-Bindungssilylierungen mit dirigierenden Gruppen siehe: a) F. Kakiuchi, K. Tsuchiya, M. Matsumoto, E. Mizushima, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12792–12793; b) H. Ihara, A. Ueda, M. Sugimoto, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 916–918; c) T. Mita, K. Michigami, Y. Sato, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3462–3465; d) T. Mita, K. Michigami, Y. Sato, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2970–2973; e) W. Li, X. Huang, J. You, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 666–668; f) K. Kon, H. Suzuki, K. Takada, Y. Kohari, T. Namikoshi, S. Watanabe, M. Murata, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2202–2205.

[118] Einen alternativen Zugang zu Organosiliciumverbindungen mit C(sp³)-Si-Bindung bietet die Hydrosilylierung von Alkenen. Für Übersichtsartikel siehe: a) M. Pagliaro, R. Ciriminna, V. Pandarus, F. Béland, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6227–6235; b) D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459; c) B. Marciniak, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 155–174.

Silylierung von Heteroaromaten initiiert durch KO t -Bu.^[119] Mit diesem System ließen sich auch einige Substrate in benzylicher Position silylieren (Schema 4.1). Toluol wurde nach dieser Methode mit Et₃SiH (**15c**) in einer mäßigen Ausbeute von 24% umgesetzt (**63**, Schema 4.1). Das silylierte Biphenylderivat **64** ließ sich bei einer erhöhten Temperatur von 85°C in einer Ausbeute von 43% darstellen (**64**→**65**, Schema 4.1). Das Pyridinderivat 2,6-Lutidin (**29k**) wurde in einer Ausbeute von 53% in das monosilylierte Produkt überführt (**29k**→**66**, Schema 4.1), wobei in diesem Fall wahrscheinlich von einem dirigierenden Effekt des Pyridinstickstoffes ausgegangen werden muss.



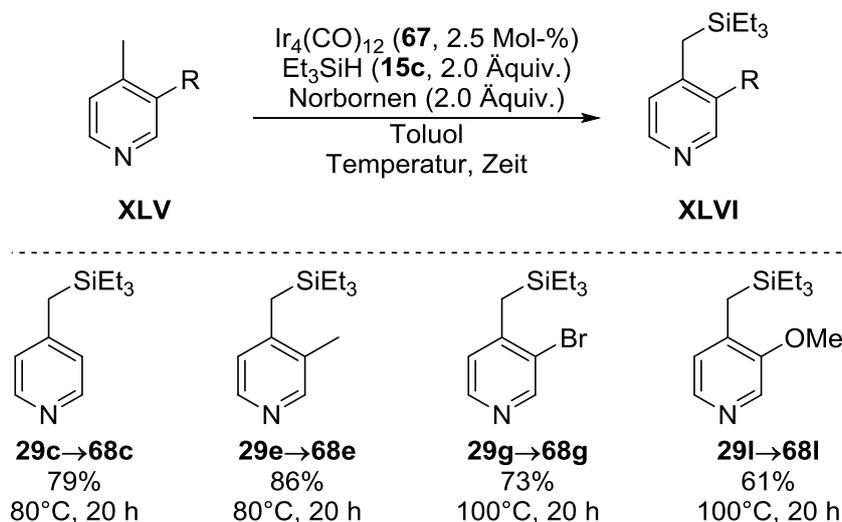
Schema 4.1: KO t -Bu-vermittelte C(sp³)-H-Bindungssilylierung nach STOLTZ und GRUBBS.

Eine unseren Beobachtungen in diesem Kapitel sehr nahe kommende Reaktion wurde von FUKUMOTO während der Anfertigung dieser Arbeit veröffentlicht.^[120] Mit dem Katalysator Ir₄(CO)₁₂ (**67**) gelang es seiner Gruppe 4-Picolinderivate selektiv an der Methylgruppe zu silylieren (Schema 4.2). Als Hydrosilan wurde das unreaktive Et₃SiH (**15c**) verwendet. Dabei ließen sich die entsprechenden silylierten Picoline in moderaten bis hohen Ausbeuten isolieren. Die Stammverbindung **29c** wurde mithilfe des Systems in einer hohen Ausbeute von 79% in das silylierte Derivat **68c** überführt (**29c**→**68c**, Schema 4.2, unten). 3,4-Lutidin **29e** reagierte in einer hohen Ausbeute von 86% zum Produkt **68e** (**29e**→**68e**, Schema 4.2, unten). Unter diesen katalytischen Bedingungen wurden auch funktionelle Gruppen wie in **29g** (Br) und in **29i** (OMe) toleriert (**29g**→**68g** und **29i**→**68i**, Schema 4.2, unten). Bezüglich des Mechanismus gehen FUKUMOTO und Mitarbeiter davon aus, dass sich ein Silylpyridiniumion als Zwischenstufe bildet, welches vom Katalysator deprotoniert wird (nicht gezeigt). Im

^[119] a) A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, 518, 80–84; b) W.-B. Liu, D. P. Schuman, Y.-F. Yang, A. A. Toutov, Y. Liang, H. F. T. Klare, N. Nesnas, M. Oestreich, D. G. Blackmond, S. C. Virgil, S. Banerjee, R. N. Zare, R. H. Grubbs, K. N. Houk, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6867–6879.

^[120] Y. Fukumoto, M. Hirano, N. Chatani, *ACS Catal.* **2017**, 7, 3152–3156.

Anschluss wird das Silyliumion in die benzyliche Position übertragen und das Produkt erhalten (nicht gezeigt).



Schema 4.2: Die C(sp³)-H-Bindungssilylierung von Picolinderivaten nach FUKUMOTO.

Die von uns im vorherigen Kapitel beobachtete C(sp³)-H-Bindungssilylierung von 3,4-Lutidin (**29e**) ist vor dem hier besprochenen Hintergrund sehr interessant, da sie eines der wenigen Beispiele einer solchen Reaktion darstellt. Aus diesem Grund wurde beschlossen, sie weiter auszuarbeiten.

4.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

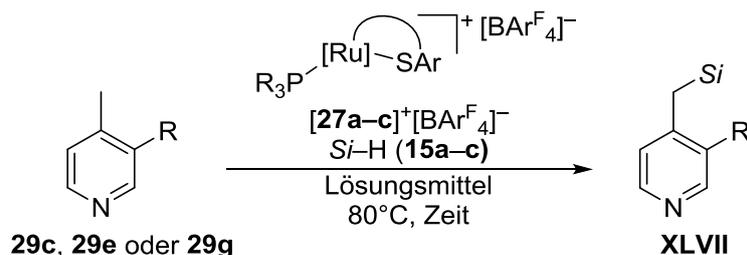
Wir begannen mit der Optimierung der Reaktionsbedingungen, um die Ausbeute von anfänglichen 12% zu erhöhen (Tabelle 4.1).^[121] Unter den Anfangsbedingungen mit 1.0 Mol-% Rutheniumthiolatkomplex [**27a**]⁺[BAR^F₄]⁻ sowie 1.1 Äquivalenten Me₂PhSiH (**15a**) wurde ein Umsatz von 42% beobachtet (Tabelle 4.1, Eintrag 1). Sowohl die Erhöhung der Katalysatorladung als auch die Erhöhung der Hydrosilanmenge sorgten für einen Einbruch des Umsatzes und führten zu mehreren Nebenprodukten (Tabelle 4.1, Einträge 2–4).^[122] Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 12 h auf 72 h hatte keinen Einfluss auf den Umsatz (Tabelle 4.1, Eintrag 5). Bei einem Wechsel des Hydrosilanes blieb eine Reaktion aus (Tabelle 4.1, Eintrag 6 und 7). Wurde der Katalysator [**27b**]⁺[BAR^F₄]⁻ verwendet, verringerte sich der Umsatz auf 20% (Tabelle 4.1, Einträge 8). Mit dem elektronenarmen Katalysator [**27c**]⁺[BAR^F₄]⁻ hingegen erhöhte sich der Umsatz geringfügig (Tabelle 4.1, Eintrag 9). Bei Verwendung eines Lösungsmittels wurde kein Umsatz beobachtet (Tabelle 4.1, Einträge 10–

^[121] Dies ist nur ein Auszug der durchgeführten Experimente. Es muss erwähnt werden, dass sich viele der Ergebnisse entweder nicht oder nur nach mehreren Versuchen reproduzieren ließen.

^[122] Es wurden mit gleichem Ergebnis weitere Reaktionsbedingungen getestet.

13). Mit Wechsel des Substrates blieb eine Reaktion ebenfalls aus (Tabelle 4.1, Eintrag 14) oder es wurde eine komplexe Mischung erhalten (Tabelle 4.1, Eintrag 15). Neben den hier aufgeführten Variationen wurden ebenfalls unterschiedliche Reaktionsgefäße getestet sowie die Reaktion offen in einer Glovebox durchgeführt. Diese Bemühungen führten jedoch nicht zu einem höheren Umsatz (nicht gezeigt).

Tabelle 4.1: Auszug der Experimente zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der C(sp³)-H-Bindungssilylierung von Pyridinen katalysiert durch [27a-c]⁺[BAR^F₄]⁻.^a



Eintrag	Substrat	Katalysator [Mol-%]	Hydrosilan [Äquiv.]	Lösungsmittel	Zeit [h]	Umsatz [%] ^b
1	29e (R = Me)	[27a] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	–	12	42
2	29e (R = Me)	[27a] ⁺ , 4.0	15a , 1.1	–	18	38
3	29e (R = Me)	[27a] ⁺ , 1.0	15a , 5.0	–	18	24
4	29e (R = Me)	[27a] ⁺ , 4.0	15a , 5.0	–	18	31
5	29e (R = Me)	[27a] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	–	72	41
6	29e (R = Me)	[27a] ⁺ , 1.0	15b , 1.1	–	18	– ^c
7	29e (R = Me)	[27a] ⁺ , 1.0	15c , 1.1	–	18	– ^c
8	29e (R = Me)	[27b] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	–	18	20
9	29e (R = Me)	[27c] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	–	18	44
10	29e (R = Me)	[27c] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	Toluol	18	– ^c
11	29e (R = Me)	[27c] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	Chlorbenzol	18	– ^c
12	29e (R = Me)	[27c] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	Fluorbenzol	18	– ^c
13	29e (R = Me)	[27c] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	<i>n</i> -Heptan	18	– ^c
14	29g (R = Br)	[27a] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	–	18	– ^c
15	29c (R = H)	[27a] ⁺ , 1.0	15a , 1.1	–	18	– ^d

^a Alle Reaktionen wurden im 0.5-mmol-Maßstab durchgeführt.

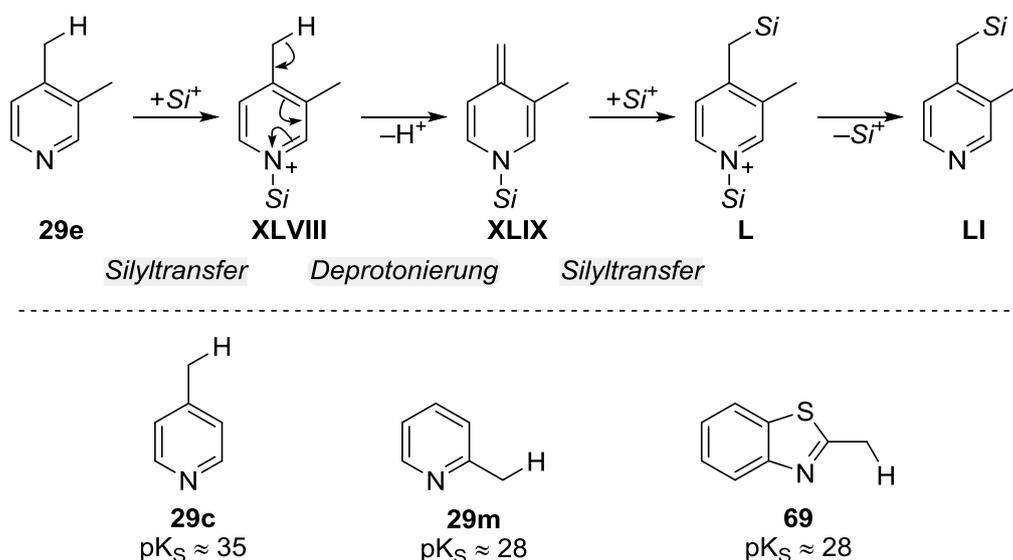
^b Per GLC-Analyse mit Referenz zum Edukt bestimmt.

^c Es wurde keine Reaktion beobachtet.

^d Es wurde eine komplexe Mischung erhalten

Nach diesen Ergebnissen und der demzufolge erfolglosen Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden die Arbeiten mit den Substraten 3,4-Lutidin (**29e**) und 4-Picolin (**29c**) eingestellt. Um alternative Substrate, die zuverlässiger reagieren, zu finden, wurde ein mechanistischer Vorschlag für die Schlüsselschritte der Reaktion gemacht (Schema 4.3). Dieser geht davon aus, dass im ersten Schritt ein Silylkation vom Katalysator oder von einem zuvor gebildeten Silylpyridiniumion auf das Pyridinstickstoffatom übertragen wird und sich

somit das Silylpyridiniumion **XLVIII** bildet (**29e**→**XLVIII**, Schema 4.3). Durch Konjugation wird im Silylpyridiniumion **XLVIII** das Proton an der Methylgruppe in 4-Position acider und kann entweder vom Katalysator oder von einer anderen Pyridinverbindung abstrahiert werden (**XLVIII**→**XLIX**, Schema 4.3). Im nächsten Schritt wird vermutlich entweder vom Katalysator oder von einem anderen Silylpyridiniumion der Silylrest auf die Methylgruppe in 4-Position übertragen (**XLIX**→**L**, Schema 4.3). Diesen mechanistischen Überlegungen nach wäre der pK_S -Wert der Seitenkette, an der die Substitution stattfindet, von entscheidender Bedeutung. Auf der Suche nach alternativen Substraten rückten daher 2-Picolin (**29m**) und 2-Methylbenzothiazol (**69**) in unseren Fokus. Beide Verbindungen weisen jeweils Seitenketten mit einem geringeren pK_S -Wert von ca. 28 im Vergleich zu 4-Picolin (**29c**) mit ca. 35 auf und sollten demnach eine ähnliche oder gar bessere Reaktivität zeigen.^[123] Sollte die Silylierung von 2-Methylbenzothiazol (**69**) gelingen, könnten auch andere Heterocyclen wie Imidazole oder Oxazole getestet werden.

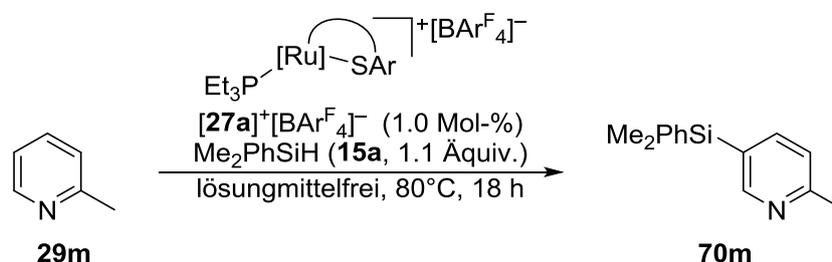


Schema 4.3: Mechanistische Überlegungen zur C(sp³)-H-Bindungssilylierung von Picolinderivaten.

Mit diesen Überlegungen begannen wir nun, die Reaktionsbedingungen auf diese Substrate anzuwenden. Es wurde jedoch festgestellt, dass weder 2-Picolin (**29m**) noch Heteroaromat **69** wie erwartet reagierten. 2-Methylbenzothiazol (**69**) wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen reduziert und zersetzte sich im Anschluss (nicht gezeigt). Bei 2-Picolin wurde die erwartete C(sp³)-H-Bindungssilylierung nur in Spuren beobachtet. Stattdessen wurde das in 5-Position silylierte Pyridin **70m** bevorzugt gebildet (**29m**→**70m**, Gleichung 4.1). Diese C(sp²)-H-Bindungssilylierung war zwar nicht das gewünschte Ergebnis, ist jedoch aufgrund der schlechten Zugänglichkeit von Pyridin in dieser Position noch interessanter als

^[123] Für die pK_S -Werte in DMSO siehe: F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *21*, 456–463.

das ursprünglich verfolgte Ziel. Nach den als erfolglos zu betrachtenden Ergebnissen während der Optimierung und aufgrund dieser neu entdeckten Reaktion, beschlossen wir die Arbeiten an der Funktionalisierung der Seitenkette einzustellen und uns im nächsten Kapitel auf die Silylierung der 5-Position von Pyridinen zu konzentrieren.



Gleichung 4.1: Beobachtete C-5-Silylierung von 2-Picolin (**29m**).

4.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde versucht, optimale Reaktionsbedingungen für die zuvor beobachtete $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungssilylierung von 3,4-Lutidin (**29e**) zu finden. Jedoch führte keine der gewählten Bedingungen zu einer Verbesserung des Umsatzes. Zusätzlich erschwerte die geringe Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse die Optimierung. Somit konnte der anfängliche Umsatz von 42% und die damit verbundene isolierte Ausbeute von 12% nicht nennenswert verbessert werden. Es ist an dieser Stelle nicht klar, ob Reaktionsbedingungen, die zu hohen Umsätzen führen, gefunden werden können. Nach einigen mechanistischen Überlegungen, bei denen die pK_S -Werte der mit dem Pyridinstickstoffatom in Konjugation stehenden Seitenketten einbezogen wurden, untersuchten wir die alternativen Substrate 2-Picolin (**29m**) und 2-Methylbenzothiazol (**69**). Keine der beiden Verbindungen wurde in nennenswertem Umfang zum gewünschten Produkt umgesetzt. Jedoch lieferte 2-Picolin (**29m**) eine interessante C-5-Silylierung, die im nachfolgenden Kapitel untersucht wird.

5 C-5-SELEKTIVE C–H-SILYLIERUNG VON SUBSTITUIERTEN PYRIDINEN

In diesem Kapitel wird die zuvor beobachtete C-5-selektive C–H-Silylierung von substituierten Pyridinen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe untersucht. Zunächst werden die Reaktionsbedingungen optimiert und mit der so entwickelten Reaktionsvorschrift die Substratbreite untersucht. Im Anschluss werden einige NMR-spektroskopische Untersuchungen angestellt, um den Mechanismus der C-5-selektiven C–H-Silylierung substituierter Pyridine aufzuklären.

5.1 Einleitung

Arylsubstituierte Organosiliciumverbindungen sind wertvoll für die Synthesechemie und deshalb von großem Interesse.^[124] Ähnlich wie C–B-Bindungen ermöglicht die C–Si-Bindung eine diverse Folgechemie, mit der sich neue C–C- und C–E-Bindungen knüpfen lassen.^[125] Der Vorteil von Organosilicium- gegenüber Organoborverbindungen ist jedoch, dass diese noch stabiler sind und sich deshalb noch besser lagern lassen. Die Folgechemie von C–Si-Verbindungen umfasst zum einen C(sp²)-C(sp²)- sowie C(sp²)-C(sp³)-Kreuzkupplungen mit Organohalogenverbindungen.^[126] Eine weitere Möglichkeit ist, sie durch Oxidation mit H₂O₂ in Alkohole zu überführen.^[127] Zudem lassen sich Siliciumverbindungen in die entsprechenden Halogenide umwandeln.^[128] Der klassische Weg, um Organosiliciumverbindungen herzustellen, ist durch die Umsetzung von metallorganischen Verbindungen wie GRIGNARD- oder Lithiumverbindungen mit Alkoxy- oder Chlorsilanen. Zu den Nachteilen dieser Methoden zählen zum einen der stöchiometrische Einsatz von Metallverbindungen und zum anderen der Syntheseweg der Chlorsilanen über Chlorgas. Zudem leidet diese Vorgehensweise häufig unter mangelnder Selektivität bei der Verwendung von Di-, Tri- und Tetraalkoxy- oder chlorsilanen. Ein weiterer limitierender Faktor dabei ist, dass die Bildung der GRIGNARD- oder Lithiumverbindungen in der Regel eine Präfunktionalisierung der entsprechenden organischen

^[124] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864–873.

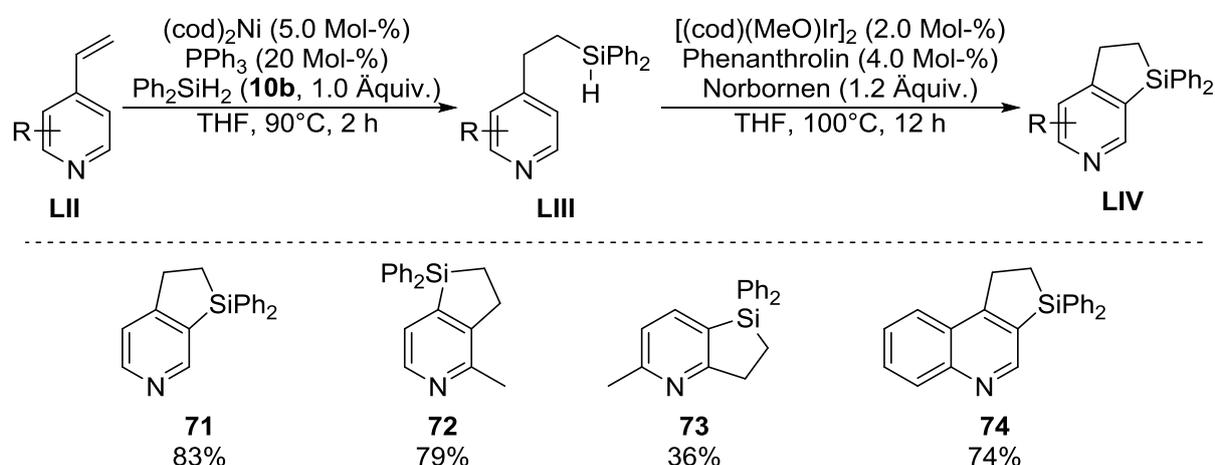
^[125] I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.

^[126] a) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918–920; b) S. E. Denmark, L. Neuville, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3221–3224; c) S. E. Denmark, C. S. Regens, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486–1499; d) S. E. Denmark, R. C. Smith, W.-T. T. Chang, J. M. Muhihi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3104–3118.

^[127] a) R. Henning, H. Plaut, I. Fleming, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 29–31; b) K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, M. Kumada, *Organometallics* **1983**, *2*, 1694–1698.

^[128] a) W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*; Springer, Heidelberg, **1983**; b) P. Tang, T. Ritter, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4449–4454.

Reste mit Halogenen voraussetzt. Dadurch wird die Regioselektivität der Silylierung durch das Substitutionsmuster der Organohalogenvorläufer bestimmt. Organosiliciumverbindungen lassen sich auch durch katalytische Kupplungsreaktionen von Hydrosilanen mit Halogeniden herstellen.^[129] Durch diese Methoden werden zwar stöchiometrische Mengen an Metallsalzen vermieden, jedoch bleibt das Problem der Abhängigkeit der Regioselektivität von der Präfunktionalisierung bestehen. Die direkte C–H-Silylierung erlaubt es, diese Einschränkungen zu umgehen und ist daher Gegenstand aktueller Forschung.^[124] Während bisher eine große Anzahl unterschiedlicher Methoden zur Silylierung von Aromaten bekannt ist, sind Beispiele von Pyridinfunktionalisierungen selten. Effiziente Wege für die Bildung von C–Si-Bindungen am Pyridinring wären jedoch vor dem Hintergrund der möglichen Folgechemie sehr wertvoll. Dabei ist besonders die generell schwierig zu adressierende 3-Position interessant.^[130,131] Ein erstes intramolekulares Beispiel dafür lieferte die Gruppe um GEVORGAN mit einem zweistufigen Verfahren (Schema 5.1).^[132,133] Mit dieser Methode wird zunächst ein Vinylpyridin **LII** unter Nickelkatalyse an der Doppelbindung mit Ph_2SiH_2 (**10b**) hydrosilyliert (**LII**→**LIII**, Schema 5.1). Ein Iridiumkatalysator vermittelt anschließend mit der zweiten Si–H-Bindung eine intramolekulare Silylierung am Pyridinring (**LIII**→**LIV**, Schema 5.1). Auf diese Weise lässt sich sowohl die 3-Position (**71**, **72** und **73**, Schema 5.1, unten) als auch die 4-Position (**74**, Schema 5.1, unten) adressieren. Der Versuch eines Ringschlusses in 2-Position blieb jedoch erfolglos (nicht gezeigt).



Schema 5.1: Silylierung von Pyridinen nach GEVORGAN.

^[129] Für Beispiele siehe: a) A. S. Manoso, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7449–7455; b) M. Murata, M. Ishikura, M. Nagata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1843–1845.

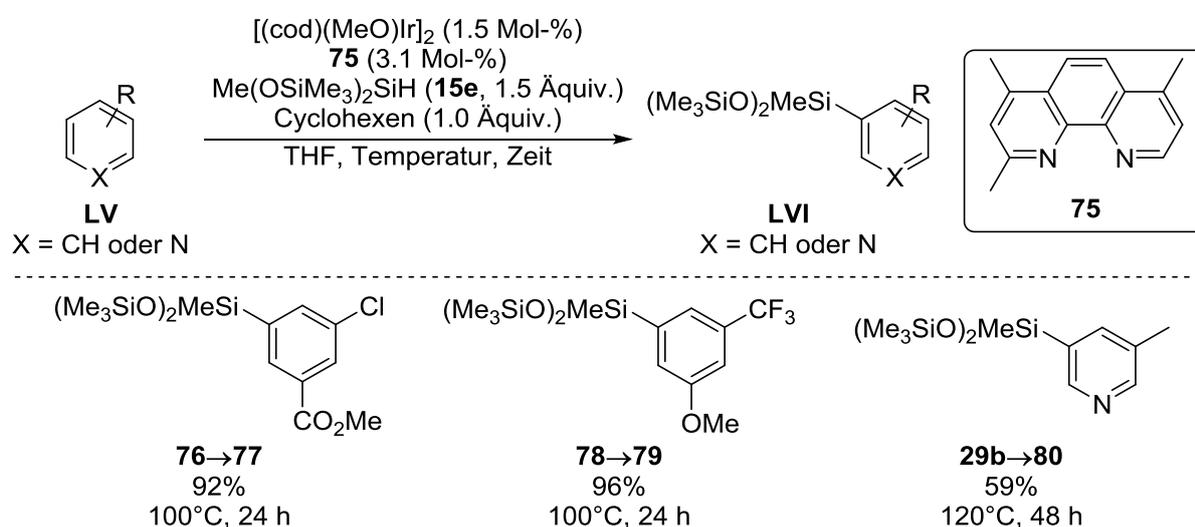
^[130] Für ein Beispiel zur Silylierung in der 2-Position siehe: K. Oshima, T. Ohmura, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7324–7327.

^[131] Für Beispiele zur Silylierung in 4-Position siehe: a) V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2311–2314; b) K.-s. Lee, D. Katsoulis, J. Choi, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1493–1496.

^[132] A. Kuznetsov, Y. Onishi, Y. Inamoto, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2498–2501.

^[133] Das Katalysatorsystem wurde zuvor an normalen Aromaten (keinen Heteroaromaten) entwickelt: A. Kuznetsov, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 914–917.

Ein weiteres Beispiel stammt von CHENG und HARTWIG, wobei diese Autoren sich eines Systems aus einem Iridiumkatalysator mit dem Phenanthrolinliganden **75** und dem sterisch anspruchsvollen Hydrosilan **15e** bedienen (Schema 5.2).^[134] Mit dieser Methode können sowohl funktionalisierte Benzolderivate als auch Heteroaromaten silyliert werden. Die Regioselektivität hängt dabei maßgeblich von sterischer Kontrolle ab und wird von dem Zusammenspiel zwischen dem vorherigen Substitutionsmuster und der Größe des verwendeten Hydrosilans bestimmt. Im Fall 1,3-substituierter Aromaten wird der Silylrest unabhängig von dirigierenden Effekten der Substituenten in die 5-Position gezwungen. Dies ist bei den beiden gezeigten Derivaten **77** und **79** der Fall (**76**→**77** und **78**→**79**, Schema 5.2, unten). In einem einzigen Beispiel gelang es, mit dieser Methode Pyridin **29b** zu silylieren (**29b**→**80**, Schema 5.2, unten).



Schema 5.2: C–H-Silylierung mit dem sterisch anspruchsvollen Hydrosilan **15e** an Aromaten nach HARTWIG.

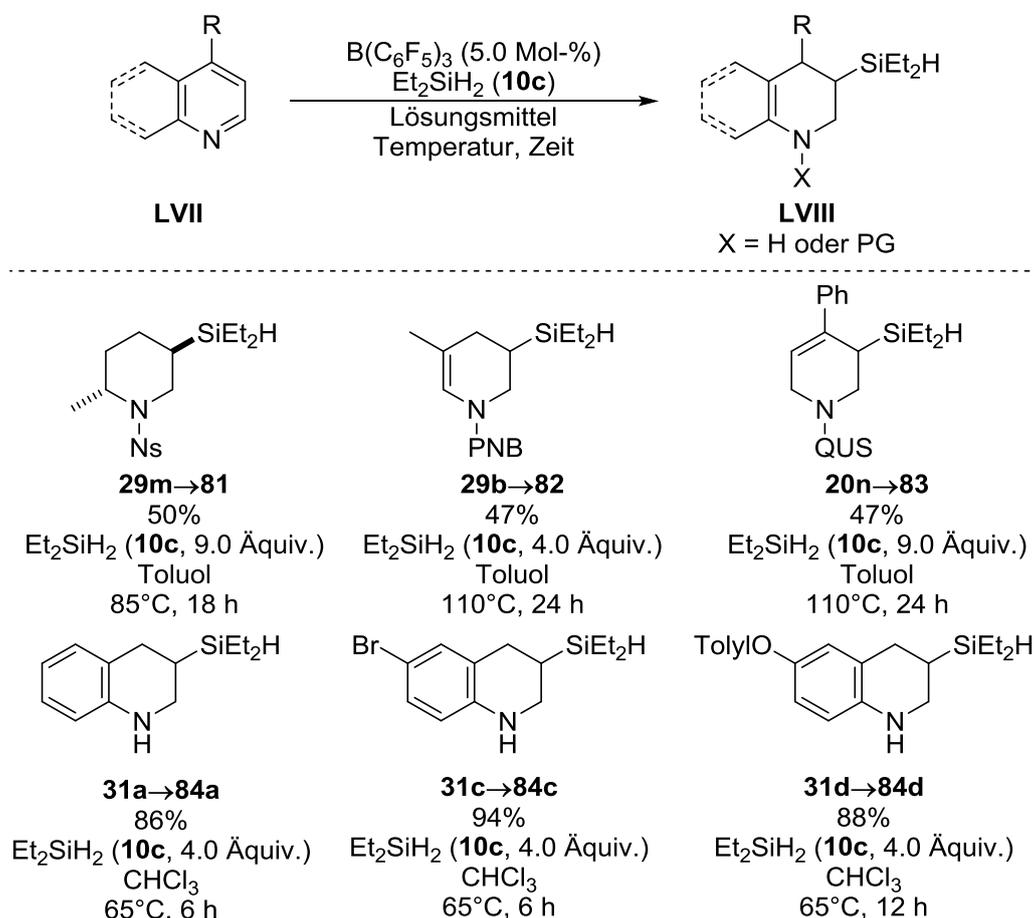
Eine C–H-Silylierung an Pyridinen und Chinolinen katalysiert durch B(C₆F₅)₃, die jedoch eine Reduktion zu den entsprechenden Tetrahydropyridinderivaten mit sich bringt, berichtete die Gruppe um CHANG (Schema 5.3).^[135,136] Eine Anzahl von Kontrollexperimenten deutet darauf hin, dass bei dieser Reaktion zunächst das Pyridinderivat **LVII** 1,4-hydrosilyliert wird und die 1,4-Dihydropyridinzwischenstufe weiter zum silylierten Tetrahydropyridin beziehungsweise Tetrahydrochinolin **LVIII** reduziert wird. Zur einfacheren Isolierung der Produkte wurden diese, wie im Kapitel 3.2 angesprochen, zu Amiden umgesetzt. Interessant an dieser Reaktion ist, dass im Falle von Pyridinen die Regioselektivität bezüglich der Lage der verbleibenden

^[134] C. Cheng, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 592–595.

^[135] Für die Pyridine siehe: Lit. [103].

^[136] Für die Chinoline siehe: N. Gandhamsetty, S. Joung, S.-W. Park, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16780–16783.

Doppelbindung vom Substitutionsmuster der verwendeten Edukte abhängt (Schema 5.3, oben). Mit 2-Picolin (**29m**) als Edukt wurde das vollständig reduzierte Silylpiperidin **81** in einer moderaten Ausbeute von 50% erhalten (**29m**→**81**, Schema 5.3, oben). Bei der Verwendung von **29i** wurde **Y9d** mit der Doppelbindung in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom in einer Ausbeute von 47% isoliert (**29b**→**82**, Schema 5.3, oben). Derivate mit Substituenten in 4-Position wurden hingegen in Produkte mit Doppelbindung zwischen β - und γ -Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom überführt (**29n**→**83**, Schema 5.3, oben). Während die verwendeten Pyridine eher moderate Ausbeuten lieferten, reagierten die Chinolinderivate im Allgemeinen besser (Schema. 5.3, unten). So ließen sich die die gezeigten Tetrahydrochinoline **84a**, **84c** und **84d** allesamt in hohen Ausbeuten isolieren (**31a**→**84a**, **31c**→**84c** und **31d**→**84d**, Schema 5.3, unten).



Schema 5.3: Beobachtete C-5-Silylierungen von 2-Picolin (**29a**).

Aus den hier angesprochenen Gründen ist die beobachtete C–H-Silylierung in 5-Position von 2-Picolin (**29m**) reizvoll und wird in diesem Kapitel näher untersucht.^[137] Bemerkenswert ist

^[137] Siehe Kapitel 4.

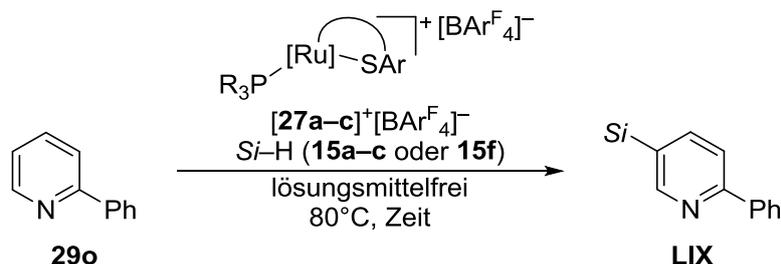
besonders, dass es sich bei der Reaktion scheinbar um eine elektrophile aromatische Substitution handelt, was ein eher untypisches Reaktionsverhalten für Pyridine darstellt.

5.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die Untersuchungen wurden mit der Optimierung der Reaktionsbedingungen begonnen (Tabelle 5.1). Als Startbedingungen wählten wir zunächst Substrat **29m**, Me₂PhSiH (**15a**) und den Ruthenium(II)-Komplex [27a]⁺[BAR^F₄]⁻ bei einer Temperatur von 80°C. Wie in den vorherigen Untersuchungen zur C(sp³)–H-Bindungssilylierung verwendeten wir unterschiedliche Gefäße, wobei festgestellt wurde, dass die Reaktionsführung in einem geschlossenen konischen Druckgefäß am besten funktionierte. Nach einigen Experimenten wurde klar, dass 2-Phenylpyridin (**29o**) eine bessere Wahl für die Optimierung als **29m** ist.^[138] Zwar wurde das entsprechende Produkt **70o** unter Verwendung des Rutheniumthiolatkomplexes [27a]⁺[BAR^F₄]⁻ nur in Spuren beobachtet (Einträge 1 und 2), jedoch wurde mit dem Katalysator [27b]⁺[BAR^F₄]⁻ ein erstes brauchbares Ergebnis erhalten (Eintrag 3). Eine schrittweise Erhöhung der Katalysatorladung auf 4.0 Mol-% führte zu einem Umsatz von 50% (Einträge 4 und 5). Wurde die Katalysatorladung weiter erhöht, ließ sich das Produkt nur noch in Spuren nachweisen (Eintrag 6). Der Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel führte jedes Mal dazu, dass keine Reaktion mehr stattfand (nicht gezeigt). Aus diesem Grund versuchten wir, die Menge an Hydrosilan so zu wählen, dass sie als Lösungsmittlersatz diene. Mit einem Überschuss von 10 Äquivalenten an Me₂PhSiH (**15a**) wurde ein Umsatz von 85% erzielt, der sich nicht weiter verbessern ließ (Eintrag 7). Verwendeten wir unter diesen Bedingungen den Rutheniumthiolatkomplex [27a]⁺[BAR^F₄]⁻ verringerte sich der Umsatz auf 33% (Eintrag 8). Mit dem Katalysator [27c]⁺[BAR^F₄]⁻ wurde ebenfalls ein verringerter Umsatz beobachtet (Eintrag 9). Ein Wechsel des verwendeten Hydrosilans verhinderte die Reaktion. So wurde weder mit MePh₂SiH (**15b**) noch mit Et₃SiH (**15c**) Umsatz erzielt (Eintrag 10 und 11). Mit EtMe₂SiH (**15f**) wurde zwar ein sehr geringer Umsatz von 3% beobachtet, jedoch handelte es sich dabei nicht um das gewünschte Produkt (Eintrag 12). Als optimale Reaktionsbedingungen wurde eine Katalysatorladung von 4.0 Mol-% sowie 10 Äquivalente Me₂PhSiH (**15a**) identifiziert und mit diesen die Substratbreite untersucht.

^[138] Viele der unter den Anfangsbedingungen erhaltenen Ergebnisse waren schwierig zu deuten und ließen sich oft nicht reproduzieren.

Tabelle 5.1: Auszug der Experimente zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der C(sp²)-H-Silylierungen von Pyridinen katalysiert durch [27a-c]⁺[BAR^F₄]⁻.^a



Eintrag	Katalysator [Mol-%] ^b	Hydrosilan [Äquiv.]	Zeit [h]	Umsatz [%] ^c
1	[27a] ⁺ , 1.0	Me ₂ PhSiH (15a, 1.1)	18	nur Spuren
2	[27a] ⁺ , 1.0	Me ₂ PhSiH (15a, 2.0)	18	nur Spuren
3	[27b] ⁺ , 1.0	Me ₂ PhSiH (15a, 1.1)	18	28
4	[27b] ⁺ , 2.0	Me ₂ PhSiH (15a, 1.1)	18	32
5	[27b] ⁺ , 4.0	Me ₂ PhSiH (15a, 1.1)	18	50
6	[27b] ⁺ , 10	Me ₂ PhSiH (15a, 1.1)	18	nur Spuren
7	[27b] ⁺ , 4.0	Me ₂ PhSiH (15a, 10)	24	85
8	[27a] ⁺ , 4.0	Me ₂ PhSiH (15a, 10)	24	33
9	[27c] ⁺ , 4.0	Me ₂ PhSiH (15a, 10)	24	47
10	[27b] ⁺ , 4.0	MePh ₂ SiH (15b, 10)	24	– ^d
11	[27b] ⁺ , 4.0	Et ₃ SiH (15c, 10)	24	– ^d
12	[27b] ⁺ , 4.0	EtMe ₂ SiH (15f, 10)	24	3 ^e

^a Die Reaktionen wurden in unterschiedlichen Maßstäben durchgeführt.

^b Zur besseren Übersicht wurde das Gegenanion [BAR^F₄]⁻ weggelassen.

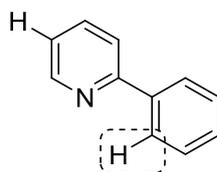
^c Per GLC-Analyse mit Referenz zum Edukt bestimmt.

^d Es wurde keine Reaktion beobachtet.

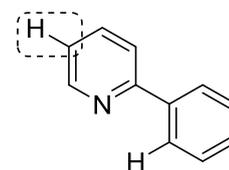
^e Das gewünschte Produkt wurde nicht detektiert.

5.3 Untersuchung der Substratbreite der C-5-selektiven C-H-Silylierung von substituierten Pyridinen

Mit den nun gefundenen Reaktionsbedingungen untersuchten wir die Substratbreite der Reaktion (Schema 5.4). Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, dass Pyridin im Gegensatz zu herkömmlichen Übergangsmetallvermittelten Silylierungen nicht als dirigierende Gruppe wirkt, sondern selbst funktionalisiert wird.^[139]



Reaktivität mit Pyridin als dirigierende Gruppe

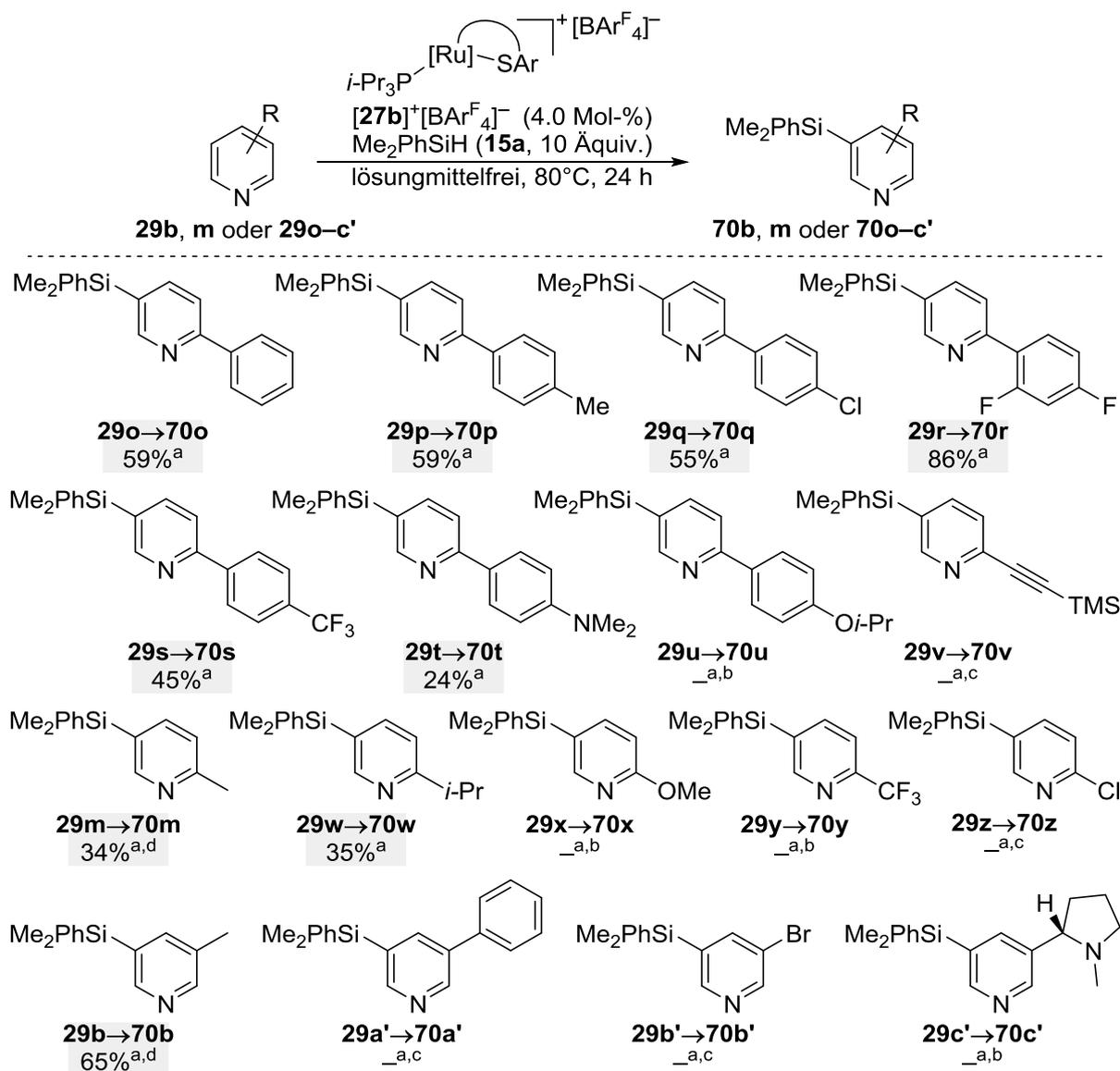


In diesem Fall C-5-selektive Silylierung

^[139] Für Beispiele, in denen Pyridin als dirigierende Gruppe in Übergangsmetallkatalysierten Silylierungen wirkt siehe: a) F. Kakiuchi, K. Igi, M. Matsumoto, T. Hayamizu, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.* **2002**, 31, 396–397; b) F. Kakiuchi, M. Matsumoto, K. Tsuchiya, K. Igi, T. Hayamizu, N. Chatani, S. Murai, *J. Orgmet. Chem.* **2003**, 686, 134–144; c) T. Sakurai, Y. Matsuoka, T.

Tatsächlich wurde in keinem Fall, bei dem phenylsubstituiertes Pyridin verwendet wurde, eine Silylierung am aromatischen Rest festgestellt. Die Stammverbindung **29o** sowie das Tolylderivat **29p** lieferten jeweils eine Ausbeute von 59% (**29o**→**70o** und **29p**→**70p**, Schema 5.4, oben). Ein Chlorsubstituent am Phenylrest in Substrat **29q** wurde toleriert und das entsprechende Produkt **70q** wurde in einer moderaten Ausbeute von 55% isoliert (**29q**→**70q**, Schema 5.4, oben). Das elektronenarme Substrat **29r** ließ sich in einer hohen Ausbeute von 86% in das silylierte Produkt **70r** überführen (**29r**→**70r**, Schema 5.4, oben). Die CF₃-Gruppe in **29s** blieb unter den Reaktionsbedingungen erhalten und das Derivat **70s** wurde in einer Ausbeute von 45% erhalten (**29s**→**70s**, Schema 5.4, Mitte). Bei Verwendung des elektronenreichen, aminsubstituierten Substrats **29t** verringerte sich die Ausbeute und das entsprechende Produkt **70t** wurde in einer geringen Ausbeute von 24% isoliert (**29t**→**70t**, Schema 5.4, Mitte). Wie häufig in der Chemie der Silylkationen wurde der Ether in **29u** nicht toleriert und ein Umsatz blieb aus (**29u**→**70u**, Schema 5.4, Mitte). Das Alkin **29v** wurde zwar umgesetzt, lieferte jedoch eine komplexe Mischung aus nicht identifizierbaren Verbindungen (**29v**→**70v**, Schema 5.4, Mitte). Ansonsten wurden Substrate mit Alkylresten toleriert (Schema 5.4). So ließ sich 2-Picolin (**29m**) in einer moderaten Ausbeute in das silylierte Produkt **70m** überführen (**29m**→**70m**, Schema 5.4, Mitte). Die sterisch anspruchsvolle Isopropylgruppe in **29w** wurde ebenfalls toleriert (**29w**→**70w**, Schema 5.4, Mitte). Des Weiteren wurden weder elektronenreiche (wie **29x**) noch elektronenarme (wie **29y**) Substrate umgesetzt. Die halogensubstituierte Verbindung **29z** lieferte eine komplexe Mischung. Derivate mit Substituenten in 3-Position ließen sich nicht sauber von dem Katalysatorsystem umsetzen. 3-Picolin (**29b**) wurde zwar unter den Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 65% in das Produkt **70b** überführt (**29b**→**70b**, Schema 5.4, unten), jedoch führten ein Phenylsubstituent oder Bromsubstituent zu einer komplexen Reaktionsmischung (**29a'** und **29b'**, Schema 5.4, unten). Der Versuch, den Naturstoff Nicotin (**29c'**) umzusetzen, blieb ebenfalls erfolglos (**29c'**, Schema 5.4, unten).

Hanataka, N. Fukuyama, T. Namikoshi, S. Watanabe, M. Murata, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 374–376; d) G. Choi, H. Tsurugi, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13149–13161; e) L. Rubio-Pérez, M. Iglesias, J. Munárriz, V. Polo, V. Passarelli, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4811–4822.



Schema 5.4: Substratbreite C-5-selektiven Silylierung von Pyridinen katalysiert durch $[\mathbf{27a-c}]^+[\text{BARF}_4]^-$.

^a Alle Reaktionen wurde in einem 0.14-mmol-Maßstab durchgeführt. Isolierte Ausbeuten nach Flashchromatographie an Kieselgel.

^b Es wurde keine Reaktion beobachtet.

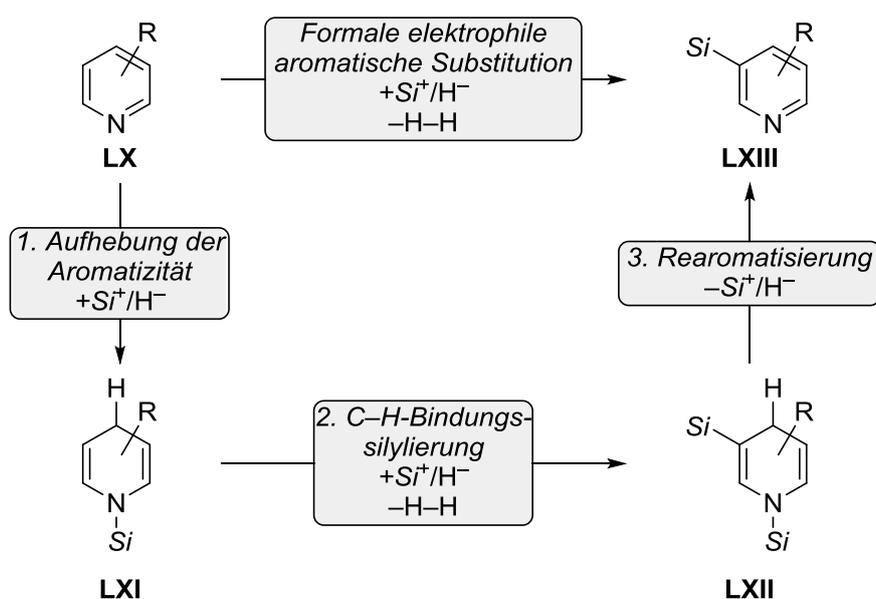
^c Komplexe Mischung.

^d Es wurden 5.0 Äquiv. Hydrosilan verwendet. Isolierung erfolgte durch Säure-Base-Trennungsgang.

5.4 Experimente zur Untersuchung des Mechanismus

Neben der Substratbreite war für uns auch der Mechanismus und die damit verbundene Erklärung der Regioselektivität dieser Reaktion interessant, denn diese FRIEDEL-CRAFTS-artige Reaktion scheint auf den ersten Blick ungewöhnlich.^[61] Vor dem Hintergrund der bereits bekannten Reaktivitäten von Rutheniumthiolatkomplexen vermuteten wir eine Kombination aus 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen und dehydrierender Kupplung von *N*-silylierten

Enaminen (Schema 5.5). Nach dieser Vorstellung wird zunächst wie von KÖNIGS beschrieben die Aromatizität des Pyridinsubstrates durch eine 1,4-selektive Hydrosilylierung aufgehoben (**LX**→**LXI**, Schema 5.5, Schritt 1).^[66] Im Zuge ihrer Untersuchungen zur dehydrierenden Kupplung von Iminen mit Hydrosilanen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe [**27a–c**]⁺[BAR^F₄][–] beobachtete HERMEKE eine nachgeschaltete, zweite dehydrierende Kupplung des *N*-silylierten Enamins am α -Kohlenstoffatom.^[140] Bei näherer Betrachtung des 1,4-Dihydropyridins **LXI** fallen die Parallelen zu den von HERMEKE beschriebenen Enaminstrukturen auf. Daher ist die Vermutung naheliegend, dass eine vergleichbare dehydrierende Kupplung an Zwischenstufe **LXI** stattfindet und das entsprechende Produkt, das C- und *N*-silylierte 1,4-Dihydropyridin **LXII** entsteht (**LXI**→**LXII**, Schema 5.5, Schritt 2). Dieser Vorstellung nach wäre das der eigentliche C–H-Silylierungsschritt. Durch eine *retro*-1,4-Hydrosilylierung würde nun die Aromatizität wiederhergestellt werden (**LXII**→**LXIII**, Schema 5.5, Schritt 2). Demnach könnte eine reversible 1,4-Reduktion von Pyridinen als Werkzeug für die vorliegende formale elektrophile aromatische Substitution bezeichnet werden.

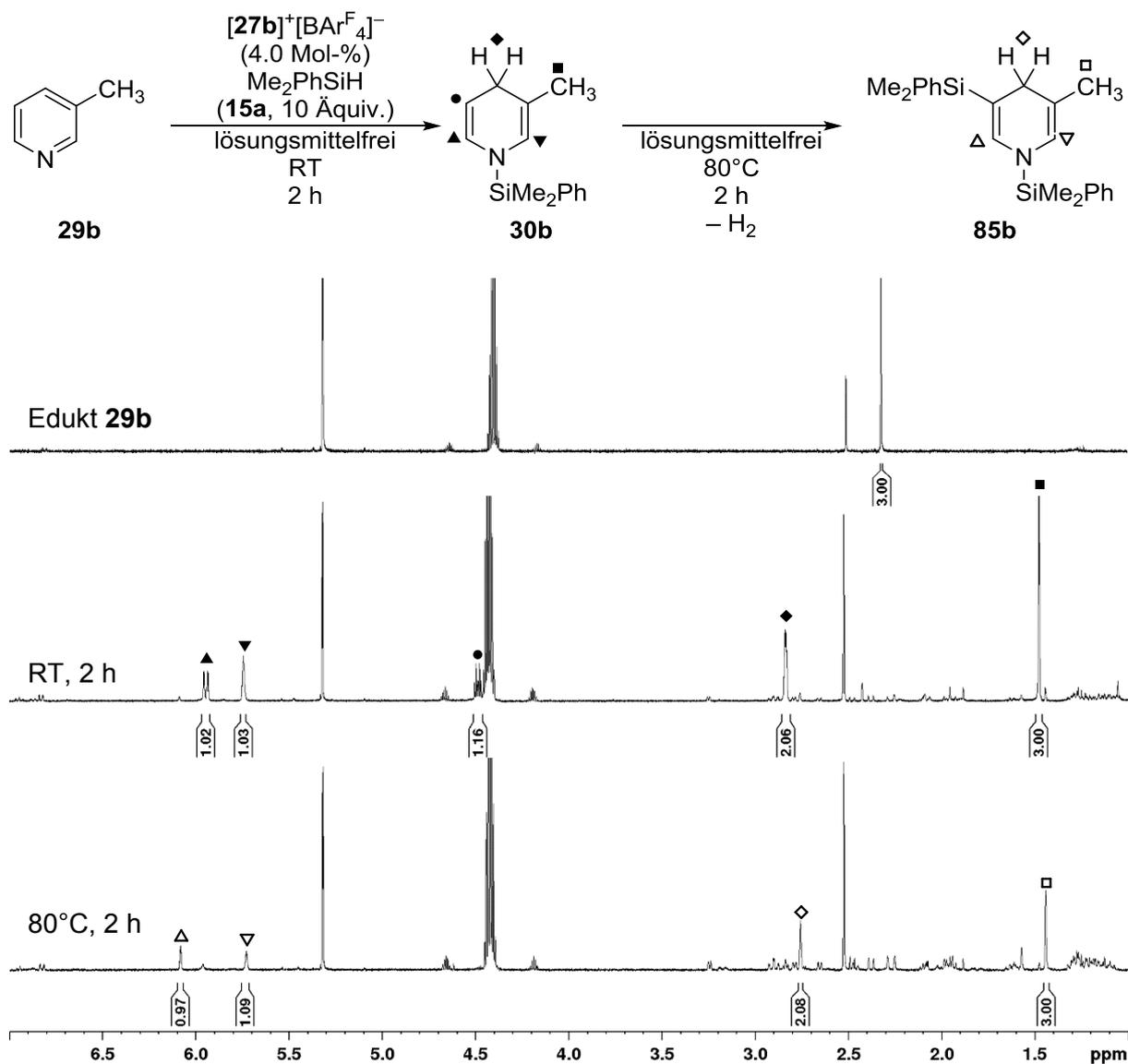


Schema 5.5: Dominoreaktion zur formalen elektrophilen aromatischen Substitution von Pyridinen mit Hydrosilanen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe.

Um diese aufgestellte Hypothese zu prüfen, wurde versucht, die Teilschritte der Reaktion einzeln zu untersuchen (Schema 5.6). Als Substrat wählten wir dazu 3-Picolin (**29b**), dessen Umsetzung sich aufgrund der Methylgruppe gut ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen ließ. Zunächst mischten wir dieses mit dem Katalysator [**27b**]⁺[BAR^F₄][–] und einem Überschuss an Hydrosilan **15a**. Diese Reaktionsmischung wurde dann bei Raumtemperatur gerührt und jede Stunde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Aufgrund des Überschusses an Hydrosilan **15a**

^[140] Lit. [56] und die darin enthaltene Hintergrundinformation.

wurde 3-Picolin (**29b**) unter den gewählten Bedingungen innerhalb von 2 h und somit schneller als zuvor von KÖNIGS berichtet zum 1,4-Dihydropyridin **30b** umgesetzt (**29b**→**30b**, Schema 5.6). Nun wurde die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt. Nach 2 h wurde der vollständige Umsatz von **30b** beobachtet. Bei genauerer Betrachtung des entsprechenden ¹H-NMR-Spektrums des entstandenen Produktes weisen das Verschwinden des Resonanzsignals • und die Änderung von dem Dublett ▲ zum Singulett Δ auf die Bildung des Produktes **85b** hin (**30b**→**85b**, Schema 5.6).

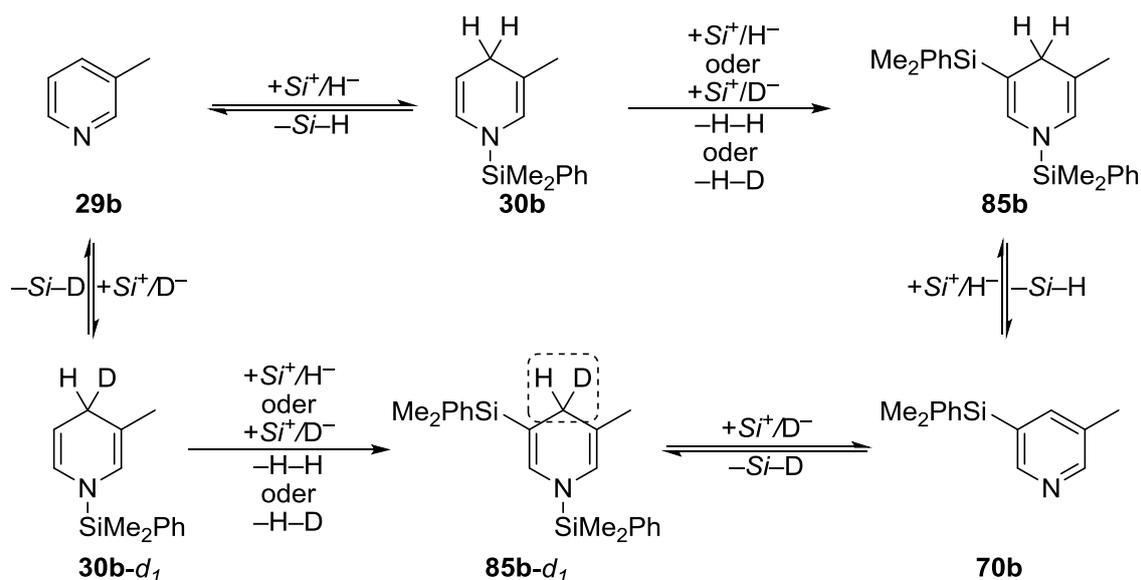


Schema 5.6: ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Teilschritte zur C-5-selektiven Silylierung von Pyridinen in CD₂Cl₂.

Durch dieses Experiment ließen sich somit die ersten beiden vermuteten Teilschritte bestätigen. Tatsächlich katalysiert der Katalysator $[27b]^+[BARF_4]^-$ eine dehydrierende Kupplung am α-Kohlenstoffatom der *N*-silylierten Enaminzwischenstufe **30b** mit dem Hydrosilan **15a**. Um nun Hinweise für die Reversibilität der 1,4-Hydrosilylierung zu erhalten, wurden

Experimente mit deuteriertem Hydrosilan durchgeführt. Dazu wurde zunächst das Dihydropyridin **30b** unabhängig hergestellt und mit dem Katalysator $[27b]^+[BAR^F_4]^-$ sowie Me_2PhSiD (**15a-d₁**) gemischt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde auf 80°C erhitzt und NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei wurde die Bildung des deuterierten 1,4-Dihydropyridins (**85b-d₁**) sowie die Bildung von Hydrosilan **15a** detektiert (**30b**→**85b-d₁**, Schema 5.7). Um diese Reaktionsprodukte zu erhalten, müssen mehrere reversible Teilschritte durchlaufen werden. Prinzipiell sind zwei Reaktionspfade denkbar, die vermutlich parallel ablaufen. Dem ersten Pfad folgend findet zunächst eine Retrohydrosilylierung statt und 3-Picolin (**29b**) wird zurückgebildet (**20b**→**29b**, Schema 5.7, oben links). Das entstandene Picolin **29b** kann nun wieder 1,4-hydrosilyliert werden, entweder mit Hydrosilan **15a** (**29b**→**30b**, Schema 5.7, oben links) oder mit deuteriertem Hydrosilan **15a-d₁** (**29b**→**30b-d₁**, Schema 5.7, links). Mit dem so entstehenden 1,4-Dihydropyridin **30b-d₁** könnte nun durch dehydrierende Kupplung das beobachtete Produkt **85b-d₁** gebildet werden (**30b-d₁**→**85b-d₁**, Schema 5.7, unten links). Bei dem zweiten denkbaren Pfad entsteht zunächst durch dehydrierende Kupplung Dihydropyridin **85b** (**30b**→**85b**, Schema 5.7, oben rechts). Durch eine anschließende Retrohydrosilylierung kann das Produkt **70b** gebildet werden (**85b**→**70b**, Schema 5.7, rechts). Findet nun eine 1,4-Hydrosilylierung mit deuteriertem Hydrosilan **15a-d₁** statt, wird auch auf diesem Pfad das beobachtete Produkt **85-d₁** erreicht (**70b**→**85b-d₁**, Schema 5.7, unten). Prinzipiell sind bei diesen Gleichgewichten noch weitere Zwischenstufen wie deuteriertes 3-Picolin (**29b-d₁**) denkbar, welche aus Gründen der Übersicht jedoch nicht gezeigt sind. Beide Reaktionspfade setzen voraus, dass die durch Rutheniumthiolatkomplexe $[27a-c]^+[BAR^F_4]^-$ katalysierte 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen reversibel ist.^[10b] Neben der Bildung des deuterierten Produktes **85b-d₁** gibt auch die Entstehung von nichtdeuteriertem Hydrosilan **15a** einen Hinweis auf die beschriebenen Zwischenstufen. Dies kann nur entstehen, wenn der Hydrosilylierungsschritt reversibel ist. Die beiden gezeigten Experimente geben Grund zu der Annahme, dass die C-5-selektive Silylierung von Pyridinen durch die vermutete Kaskade aus 1,4-Hydrosilylierung, dehydrierender Kupplung der Enaminzwischenstufe und Retrohydrosilylierung ermöglicht wird.^[141] Weitere durchgeführte Experimente zur Stabilität von **85b** untermauern zusätzlich, dass der Katalysator an der Retrohydrosilylierung beteiligt ist und das Produkt nicht durch die Oxidation mit Luftsauerstoff entsteht (nicht gezeigt).

^[141] Die Gruppe um TSUGE nutzte eine ähnliche Reaktionsabfolge bestehend aus einer reduktiven 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen gefolgt von einer fluoridvermittelten Hydroxyalkylierung der N-silylierten Enamin Zwischenstufe und anschließender Desilylierung zum 3-alkylierten Produkt: a) O. Tsuge, S. Kanemasa, T. Naritomi, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1984**, 1255–1258; b) O. Tsuge, S. Kanemasa, T. Naritomi, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1497–1504. Die Teilschritte stammen dabei von SULZBACH und TSUMAKI: a) R. A. Sulzbach, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 307–314; b) W. Ando, H. Tsumaki, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3073–3076.



Schema 5.7: Untersuchungen zur Retrohydro-silylierung von 1,4-Dihydropyridinen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe.

5.5 Fazit

In diesem Kapitel wurde die C-5-selektive Silylierung von Pyridinderivaten mit Hydrosilan **15a** katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplex $[27b]^+[BARF_4]^-$ behandelt. Diese formale elektrophile aromatische Substitution mit Siliciumelektrophilen wird durch eine Domino-reaktion aus 1,4-Hydrosilylierung, dehydrierender Kupplung der Enaminzwischenstufe und Retrohydrosilylierung ermöglicht. Die reversible 1,4-Hydrosilylierung wird demzufolge als Werkzeug genutzt, um eine ansonsten schwierige C–H-Silylierung in 5-Position an Pyridinen durchzuführen. Nach Untersuchung der Substratbreite wurde festgestellt, dass die Reaktion zwar elektronenreiche und elektronenarme Phenylsubstituenten in 2-Position am Pyridinring toleriert, ansonsten aber nur alkylsubstituierte Substrate umgesetzt wurden. Die Ausbeuten der Substratbreite waren zwar im Durchschnitt eher moderat, dies ist aber vermutlich auf das komplizierte Zusammenspiel der Teilreaktion zurückzuführen. In 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten letztendlich die vermuteten einzelnen Teilschritte nachgewiesen werden.

6 ERSCHÖPFENDE UND PARTIELLE REDUKTION VON NITRILEN MIT HYDROSILANEN KATALYSIERT DURCH RUTHENIUM-THIOLATKOMPLEXE

In diesem Kapitel wird die Reduktion von Nitrilen mit Hydrosilanen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe untersucht und mit bereits bekannten Hydrosilylierungsreaktionen an Nitrilen verglichen. Dabei wird auf das Produktverhältnis zwischen der erschöpfenden Reduktion zur Aminoxidationsstufe und der partiellen Reduktion zur Iminoxidationsstufe in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator und Hydrosilan eingegangen. Des Weiteren wird die Substratbreite für die Hydrosilylierung von Nitrilen zu Aminen sowie zu Iminen untersucht. Zur erleichterten Isolierung der entsprechenden Amine werden sie in die entsprechenden Hydrochloridsalzen überführt.

6.1 Einleitung

Amine sind sowohl in der Herstellung von Feinchemikalien als auch in der großtechnischen Chemie wichtige Zwischenprodukte, wobei primäre Amine die synthetisch wertvollste Gruppe darstellen.^[142] Die Reduktion von Nitrilen ist eine nützliche und effiziente Methode um primäre Amine zu erhalten.^[143] Klassisch werden für diese Reaktion zumeist Überschüsse oder stöchiometrische Mengen von Aluminiumhydriden, im Besonderen Lithiumaluminiumhydrid, eingesetzt.^[144] Diese Methoden können jedoch geringe Chemoselektivitäten mit sich bringen, falls andere funktionelle Gruppen im Substrat vorhanden sind. In einem solchen Fall können alternativ Borane oder Borhydride eingesetzt werden.^[145] Bei katalytischen Ansätzen werden meist Diwasserstoff oder Übergangsmetallkatalysatoren genutzt.^[146] Ein Nachteil von Hydrierungen mit elementarem Diwasserstoff ist jedoch, dass der hohe Überschuss an Reduktionsmittel, häufig ein Überdruck des Gases, zum einen verschwendet wird und zum anderen weitere funktionelle Gruppen angreifen könnte. In den letzten Jahren wurden mehrere Methoden entwickelt, die als Reduktionsmittel Hydrosilane und Hydroborane

^[142] S. A. Lawrence, *Amines: Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.

^[143] G. E. Arnott in *Comprehensive Organic Synthesis II 2nd ed.*, (Hrsg.: P. Knochel, G. A. Molander), Elsevier, Amsterdam, **2014**, S. 400–405.

^[144] B. Wünsch, C. Geiger in *Science of Synthesis*, Band 40a, (Hrsg.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **2009**, S. 34–38.

^[145] B. Wünsch, C. Geiger in *Science of Synthesis*, Band 40a, (Hrsg.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **2009**, S. 38–44.

^[146] B. Wünsch, C. Geiger in *Science of Synthesis*, Band 40a, (Hrsg.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **2009**, S. 29–34.

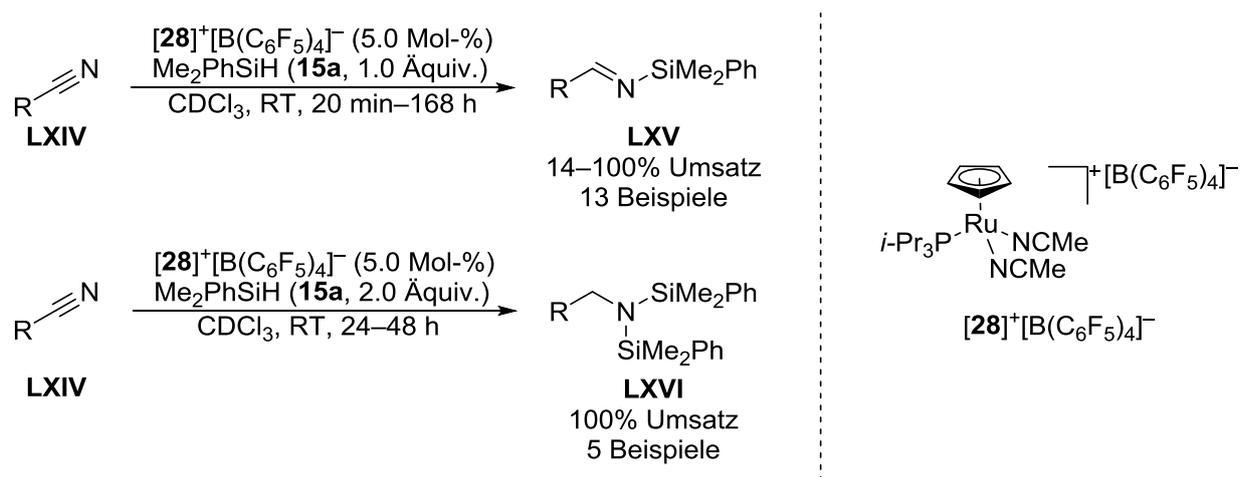
einsetzen.^[147,148,149] Allerdings benötigen die frühen Beispiele von Hydrosilylierungen entweder hohe Temperaturen oder reaktive Hydrosilane. Eine der ersten effizienten Methoden, unter milden Bedingungen und mit hoher Chemoselektivität wurde von der Gruppe um NIKONOV entwickelt (Schema 6.1).^[150] Unter Verwendung des kationischen Rutheniumkomplexes $[28]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ und stöchiometrischen Mengen Me_2PhSiH (**15a**) gelang der vollständige Umsatz von Nitrilen **LXIV** zu den entsprechenden *N*-Silyliminen **LXV** (**LXIV**→**LXV**, Schema 6.1, oben). Dabei tolerierte das Katalysatorsystem eine Vielzahl von funktionellen Gruppen wie Alkene, Heteroaromaten und sauerstoffhaltige Substituenten wie Ketone, Aldehyde und Carbonsäureester. Das Interessante an dieser Reaktion ist, dass sie mit vollständiger Chemoselektivität zur Iminreduktionsstufe **LXV** abläuft und diese dann trotz höherer Reaktivität nicht weiter zum Amin **LXVI** reagiert. Erst mit einem zweiten Äquivalent des Hydrosilans **15a** wird die erschöpfende Hydrosilylierung zur Aminreduktionsstufe **LXVI** erreicht (**LXIV**→**LXVI**, Schema 6.1, unten).

^[147] Für Anwendungen von Hydrosilanen in der erschöpfenden Nitrilreduktion siehe: a) T. Sakane, S. Kato, T. Murai, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 5145–5148; b) T. Sakane, S. Kato, T. Murai, *J. Org. Chem.* **1990**, 449–453; c) A. M. Caporusso, N. Panziera, P. Pertici, E. Pitzalis, P. Salvadori, G. Vitulli, G. Martra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 150, 275–285; d) S. Laval, W. Dayoub, A. Favre-Reguillon, M. Berthod, P. Demonchaux, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 7005–7007; e) I. Cabrita, A. C. Fernandes, *Tetrahedron* **2011**, 67, 8183–8186; f) S. Das, B. Wendt, K. Moller, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1662–1666; g) A. J. Huckaba, T. K. Hollis, S. W. Reilly, *Organometallics* **2013**, 32, 6248–6256; h) C. Bornschein, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *New J. Chem.* **2013**, 37, 2061; i) M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, *ChemCatChem* **2016**, 8, 3323–3325.

^[148] Für Anwendungen von Hydrosilanen in der partiellen Nitrilreduktion siehe: a) J. Kim, Y. Kang, J. Lee, Y. K. Kong, M. S. Gong, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics* **2001**, 20, 937–944; b) H. Hashimoto, I. Aratani, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2003**, 22, 2199–2201; c) T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2176–2177; d) M. Ochiai, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8192–8194; e) A. Y. Khalimon, R. Simionescu, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7701–7704; f) E. Peterson, A. Y. Khalimon, R. Simionescu, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 908–909; g) H. Peng, J.-T. Yu, W. Bao, J. Xu, J. Cheng, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 10600–10603.

^[149] Für Anwendungen von Hydroboranen in der Nitrilreduktion siehe: a) M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. Kociok-Köhn, C. Weetman, *Organometallics* **2011**, 30, 5556–5559; b) A. Y. Khalimon, P. Farha, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 455–457; c) J. B. Geri, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12808–12814; d) A. Y. Khalimon, P. M. Farha, G. I. Nikonov, *Dalton. Trans.* **2015**, 44, 18945–18956; e) A. Kaithal, B. Chatterjee, C. Gunanathan, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 11153–11161; f) M. Espinal-Viguri, C. R. Woof, R. L. Webster, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 11605–11608; g) S. Schnitzler, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 12997–13006; h) C. Weetman, M. D. Anker, M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 628–641.

^[150] D. V. Gutsulyak, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7553–7556.



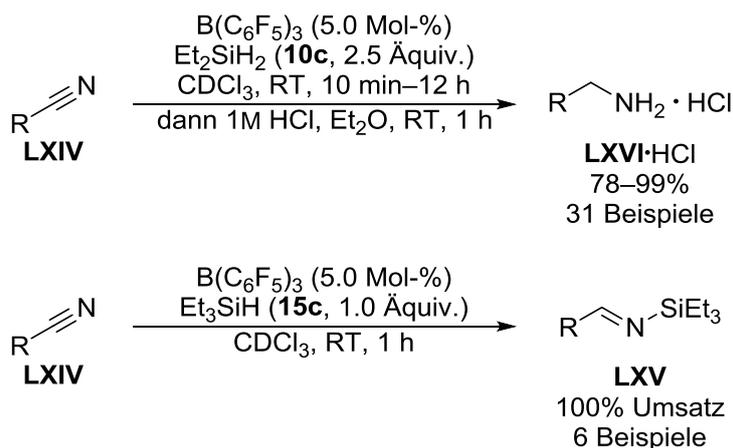
Schema 6.1: Chemoselektive Hydrosilylierung von Nitrilen zu Iminen oder Aminen katalysiert durch $[\mathbf{28}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ nach NIKONOV.

Eine weitere, sehr effiziente Methode stellten GANDHAMSETTY und CHANG im Jahr 2015 vor.^[151,152] Dabei setzten diese Autoren die elektronenarme LEWIS-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zusammen mit dem reaktiven Hydrosilan **10c** ein und erhielten nach Aufarbeitung mit 1M HCl die Hydrochloride **LXVI**·HCl aus den entsprechenden Nitrilen **LXIV** (**LXIV**→**LXVI**·HCl, Schema 6.2, oben). Neben teilweise kurzen Reaktionszeiten von 10 min weist diese Reaktion eine große Substratbreite mit hohen Ausbeuten und umfangreicher Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf. Interessant ist, dass bei Verwendung von Et_3SiH (**15c**) die Reduktion auf der Stufe des *N*-silylierten Imins **LXV** stehenbleibt (**LXIV**→**LXV**, Schema 6.2, unten). Eine ähnliche Beobachtung wurde von der Gruppe um STEPHAN bei der Hydrosilylierung von Benzonitril (**86a**) mit Hydrosilan **15c** katalysiert durch elektrophile Phosphoniumkationen gemacht (nicht gezeigt).^[153] Führten diese Autoren die Umsetzung bei Raumtemperatur durch, erhielten sie ausschließlich das *N*-silylierte Imin **87ac** (**86a**→**87ac**, nicht gezeigt). Wurde die Reaktion jedoch bei 100°C durchgeführt, ließ sich **86a** bis zum *N,N*-Disilylamin **88ac** reduzieren (**86a**→**88ac**, nicht gezeigt).

^[151] N. Gandhamsetty, J. Jeong, J. Park, S. Park, S. Chang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7281–7287.

^[152] Die Gruppe von Chang zeigte ebenfalls, dass α,β -ungesättigte Nitrile β -Silylamine liefern: N. Gandhamsetty, J. Park, J. Jeong, S.-W. Park, S. Park, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6832–6836.

^[153] M. Perez, Z.-W. Qu, C. B. Caputo, V. Podgorny, L. J. Hounjet, A. Hansen, R. Dobrovetsky, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6491–6500.



Schema 6.2: Chemoselektive Hydrosilylierung von Nitrilen zu Iminen oder Aminen katalysiert durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nach CHANG.

6.2 Untersuchung der Hydrosilylierung von Nitrilen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe

Vor dem Hintergrund der Ergebnisse von NIKONOV und CHANG wollten wir untersuchen, ob sich unsere Katalysatoren $[\mathbf{27a-c}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ \u00e4hnlich wie diese Systeme verhalten und ebenfalls Nitrile zu Aminen oder Iminen reduzieren.^[150,151] Da die Rutheniumthiolatkomplexe $[\mathbf{27a-c}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ bisher bis auf wenige Ausnahmen haupts\u00e4chlich dehydrierende Kupplungen vermittelten, versuchten wir nun den Anwendungsbereich der Hydrosilylierung zu erweitern. Zudem gab die chemoselektive Hydrosilylierung von CO_2 Grund zu der Annahme, dass sich die Reduktion von Nitrilen verwirklichen l\u00e4sst.^[65] Wir begannen unsere Untersuchungen, indem wir Benzonitril (**86a**) mit unterschiedlichen Hydrosilanen (**15a-c**) in Gegenwart von 1.0 Mol-% einer der Katalysatoren $[\mathbf{27a-c}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ \u00fcber Nacht bei Raumtemperatur umsetzten (Tabelle 6.1). Dabei galt es, den Einfluss des verwendeten Hydrosilans und dessen St\u00f6chiometrie zu pr\u00fcfen. Zun\u00e4chst wurde festgestellt, dass der Rutheniumthiolatkomplex $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ mit 1.0 \u00c4quivalenten Me_2PhSiH (**15a**) anders als bei NIKONOV ausschlie\u00dflich das *N,N*-Disilylamin **88aa** liefert (Tabelle 6.1, Eintrag 1). Wurde mit demselben Hydrosilan **15a** der Katalysator $[\mathbf{27b}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ verwendet, blieb eine Reaktion v\u00f6llig aus (Tabelle 6.1, Eintrag 2). Unter Verwendung des elektronenarmen Katalysators $[\mathbf{27c}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ wurde die Bildung des *N*-Silylimins **87aa** in einem Verh\u00e4ltnis von 18:82 zum **88aa** beobachtet (Tabelle 6.1, Eintrag 3). Erh\u00f6hten wir auf einen \u00dcberschuss von 2.1 \u00c4quivalenten Me_2PhSiH (**15a**), lie\u00df sich **86a** mit $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ vollst\u00e4ndig in das **88aa** \u00fcberf\u00fchren (Tabelle 6.1, Eintrag 4). Setzten wir das sterisch anspruchsvollere MePh_2SiH (**15b**) ein, wurde kein Umsatz beobachtet (Tabelle 6.1, Eintrag 5). Mit Et_3SiH (**15c**) wurde \u00e4hnlich wie bei CHANG und STEPHAN unabh\u00e4ngig von den verwendeten \u00c4quivalenten, die Bildung von **87aa** als einziges Produkt beobachtet (Tabelle

6.1, Einträge 6 und 7).^[151,153] Diese Ergebnisse zeigen, dass sich mit dem Rutheniumthiolat-komplex **[27a]⁺[BAr^F₄]⁻** die beiden Reduktionsprodukte **87aa** und **88aa** chemoselektiv erhalten lassen. Ob eine partielle Reduktion zum *N*-Silylimin oder eine erschöpfende Reduktion zum *N,N*-Disilylamin stattfindet, hängt wie bei CHANG und im Gegensatz zu NIKONOV hauptsächlich vom verwendeten Hydrosilan ab und lässt sich nicht durch die Stöchiometrie steuern. Beide Reduktionsstufen werden mit sehr hoher Chemoselektivität durch die richtige Wahl des Hydrosilans erhalten.

Tabelle 6.1: Untersuchung der Hydrosilylierung von Nitrilen katalysiert durch **[27a–c]⁺[BAr^F₄]⁻**.^a

Eintrag	Katalysator	Hydrosilan [Äquiv.]	Verhältnis 87a/88a ^b	Ausbeute [%] ^c
1	[27a]⁺	Me ₂ PhSiH (15a , 1.0)	0:>99 (87aa/88aa)	42
3	[27b]⁺	Me ₂ PhSiH (15a , 1.0)	–	– ^d
2	[27c]⁺	Me ₂ PhSiH (15a , 1.0)	18:82 (87aa/88aa)	39
4	[27a]⁺	Me ₂ PhSiH (15a , 2.1)	0:>99 (87aa/88aa)	99
5	[27a]⁺	MePh ₂ SiH (15b , 2.1)	–	– ^d
6	[27a]⁺	Et ₃ SiH (15c , 1.0)	>99:0 (87ac/88ac)	60
7	[27a]⁺	Et ₃ SiH (15c , 2.0)	>99:0 (87ac/88ac)	91

^a Alle Reaktionen wurden in einem 0.2-mmol-Maßstab durchgeführt.

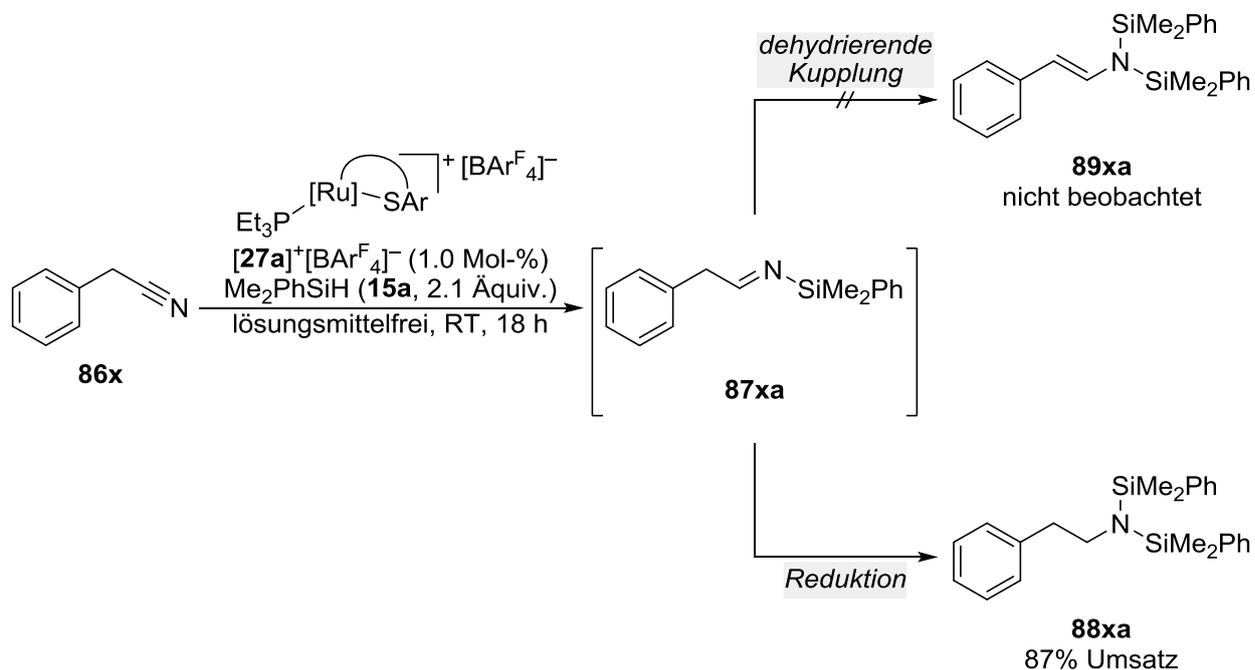
^b Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

^c Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit Mesitylen als internem Standard bestimmt.

^d Es wurde keine Reaktion beobachtet.

Als nächstes untersuchten wir die Konkurrenz zwischen Reduktion und dehydrierender Kupplung bei dieser Reaktion. Die Überlegung war, dass ein Substrat mit aliphatischem Rest auf der Iminreduktionsstufe vom Katalysator entweder reduziert oder in α -Position deprotoniert werden könnte. Um dies zu prüfen, wurde **86x** in einer Glovebox mit 2.1 Äquivalenten Hydrosilan **15a** und dem Ruthenium(II)-Komplex **[27a]⁺[BAr^F₄]⁻** umgesetzt (Schema 6.3). Das Reduktionsgefäß wurde offengelassen, damit eventuell entstehender Diwasserstoff entweichen konnte (vgl. Kapitel 3). Nach Rühren der Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Mischung NMR-spektroskopisch untersucht; es wurde ein Umsatz von 87% zum Reduktionsprodukt **88xa** festgestellt (**86x**→**88xa**, Schema 6.3, unten). Das Produkt der dehydrierenden Kupplung **89xa** wurde hingegen nicht beobachtet, was vermuten lässt, dass diese weniger bevorzugt ist als die Hydrosilylierung (Schema 6.3,

oben). Das stellt den ersten Fall dar, bei dem Rutheniumthiolatkomplexe vom Typ $[27a]^+[BARF_4]^-$ eine Reduktion anstatt einer möglichen dehydrierenden Kupplung vermitteln.



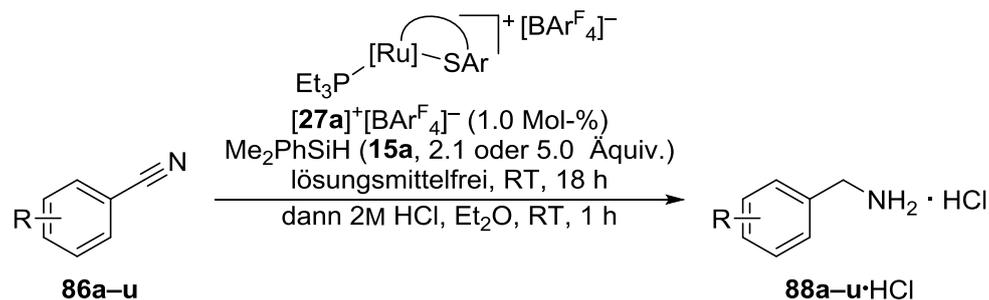
Schema 6.3: Konkurrenz zwischen Hydrosilylierung und dehydrierender Kupplung bei der Reduktion von aliphatischen Nitrilen.

Zusätzlich zu diesen Ergebnissen untersuchten wir auch die Hydroborierung von Benzonnitril (**86a**) mit unterschiedlichen Boranen katalysiert durch die Rutheniumthiolatkomplexe $[27a-c]^+[BARF_4]^-$ (nicht gezeigt). Jedoch kam es dabei mit keinem der verwendeten Borane oder Katalysatoren weder bei Raumtemperatur noch bei 80°C zu einer Reaktion.

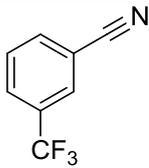
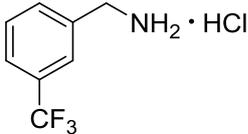
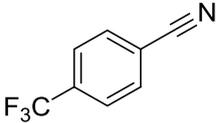
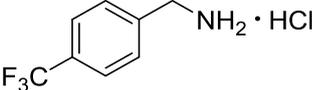
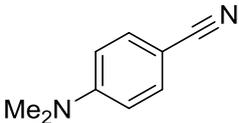
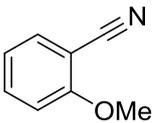
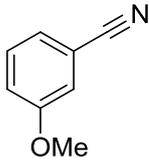
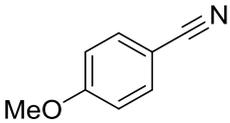
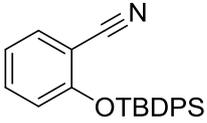
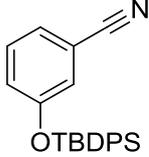
6.3 Untersuchung der Substratbreite der Hydrosilylierung von Nitrilen zu Aminen oder Iminen katalysiert durch [27a]⁺[BAr^F₄]⁻

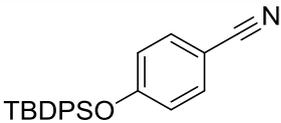
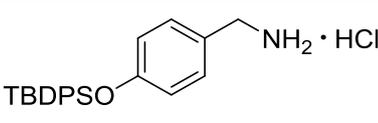
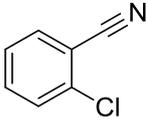
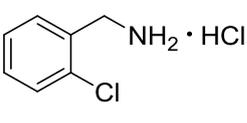
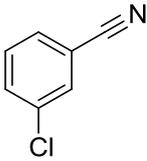
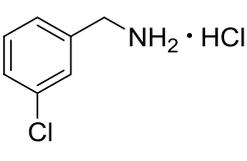
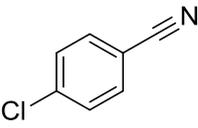
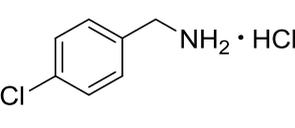
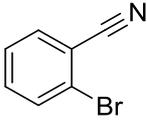
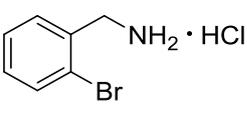
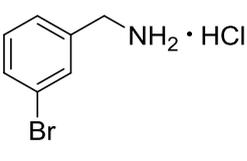
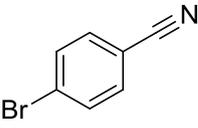
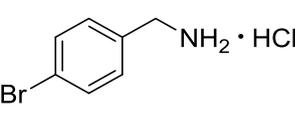
Als nächstes entschlossen wir uns, die Substratbreite sowohl der Hydrosilylierung von Nitrilen zu Aminen als auch zu Iminen zu untersuchen. Wir konzentrierten uns dabei zunächst auf die Amine und wählten dementsprechend die optimalen Reaktionsbedingungen aus den vorhergegangenen Untersuchungen (Tabelle 6.2). Somit wurde Me₂PhSiH (**15a**) zusammen mit [27a]⁺[BAr^F₄]⁻ eingesetzt, und die Reaktionen in der Regel über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Für Substrate die unter Normalbedingungen als Feststoffe vorliegen, wurden die Äquivalente an Hydrosilan **15a** von 2.1 auf 5.0 erhöht, um zugleich als Lösungsmittel zu dienen. Damit sich die entsprechenden Produkte leichter isolieren ließen, setzten wir diese mit HCl in Diethylether zu den entsprechenden Hydrochloridsalzen um. Diese konnten dann durch eine einfache Filtration isoliert werden und bedurften keiner weiteren Aufreinigung. Die Stammverbindung **86a** lieferte eine sehr hohe Ausbeute von 99% des entsprechenden Hydrochloridsalzes **88a**·HCl (Tabelle 6.2, Eintrag 1). Die tolylsubstituierten Nitrile **86b–d** ließen sich in die Amine **88b–d**·HCl überführen (Tabelle 6.2, Eintrag 2–4). Dabei stiegen die Ausbeuten mit zunehmender Entfernung zwischen Cyano- und Methylgruppe von 78% (*ortho*-Tolyl, Tabelle 6.2, Eintrag 2) auf 99% (*para*-Tolyl, Tabelle 6.2, Eintrag 4). Das *para*-phenylsubstituierte Derivat **86e** lieferte eine sehr hohe Ausbeute von 99% (Tabelle 6.2, Eintrag 5). Der elektronenziehende CF₃-Substituent wurde zwar toleriert, sorgte in *ortho*-Position von **86f** jedoch für einen starken Einbruch der Ausbeute (Tabelle 6.2, Eintrag 6). Im Gegensatz dazu ließen sich die CF₃-Derivate **86g** und **86h** in sehr hohen Ausbeuten in die entsprechenden Amine **88g**·HCl und **88h**·HCl überführen (Tabelle 6.2, Einträge 7 und 8). Erfolglos waren hingegen die Ergebnisse bei der Umsetzung elektronenreicher Verbindungen mit geschütztem Amin (wie **86i**, Tabelle 6.2, Eintrag 9), Methoxygruppen (**86j–l**, Tabelle 6.2, Einträge 10–12) oder den TBDPS-geschützten Alkoholen **86m** und **86n** (Tabelle 6.2, Einträge 13 und 14), da keines dieser Derivate, weder bei Raumtemperatur noch bei 60°C umgesetzt wurde. Lediglich das elektronenreiche, in *para*-Position TBDPS-geschützte Substrat **86o** ließ sich bei einer erhöhten Reaktionstemperatur von 60°C mit einer sehr hohen Ausbeute von 98% in das entsprechende Hydrochloridsalz **88o**·HCl überführen (Tabelle 6.2, Eintrag 15). Substrate mit Chloridsubstituenten wurden unabhängig von deren Position umgesetzt und lieferten die entsprechenden Amine **88p–r**·HCl in sehr hohen Ausbeuten (Tabelle 6.2, Einträge 16–18). Ebenso reagierten die Bromderivate **86s–u** quantitativ zu den Aminen **88s–u**·HCl (Tabelle 6.2, Einträge 19–21).

Tabelle 6.2: Substratbreite der erschöpfenden Hydrosilylierung von aromatischen Nitrilen katalysiert durch $[27a]^+[BAR^F_4]^-$.^a



Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute [%] ^p
1	 86a^c	 88a·HCl	99
2	 86b^c	 88b·HCl	73
3	 86c^c	 88c·HCl	85
4	 86d^d	 88d·HCl	99
5	 86e^d	 88e·HCl	99
6	 86f^c	 88f·HCl	19

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute [%] ^b
7	 86g^d	 88g·HCl	99
8	 86h^d	 88h·HCl	99
9	 86i^d	Nicht erhalten	– ^f
10	 86j^d	Nicht erhalten	– ^f
11	 86k^d	Nicht erhalten	– ^f
12	 86l^d	Nicht erhalten	– ^f
13	 86m^{d,e}	Nicht erhalten	– ^f
14	 86n^{d,e}	Nicht erhalten	– ^f

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute [%] ^b
15	 86o^{d,e}	 88o·HCl	98
16	 86p^d	 88p·HCl	98
17	 86q^d	 88q·HCl	99
18	 86r^d	 88r·HCl	99
19	 86s^d	 88s·HCl	99
20	 86t^d	 88t·HCl	99
21	 86u^d	 88u·HCl	99

^a Alle Reaktionen wurden in einem 0.2-mmol-Maßstab durchgeführt.

^b Isolierte Ausbeute der Hydrochloridsalze nach Filtration.

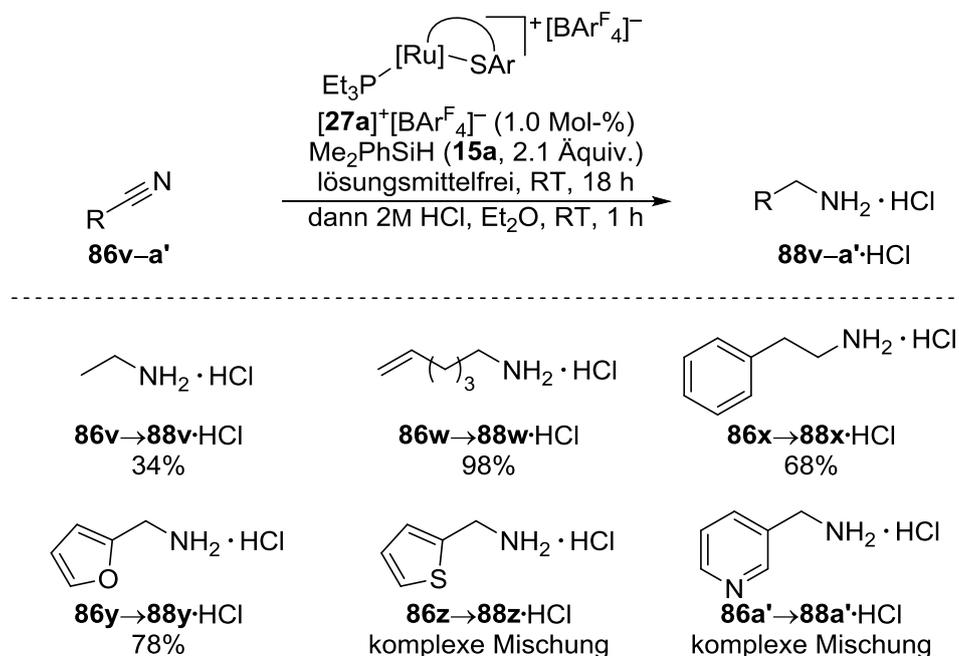
^c 2.1 Äquiv. Hydrosilan wurden benutzt.

^d 5.0 Äquiv. Hydrosilan wurden benutzt.

^e Die Reaktion wurde bei 60°C durchgeführt.

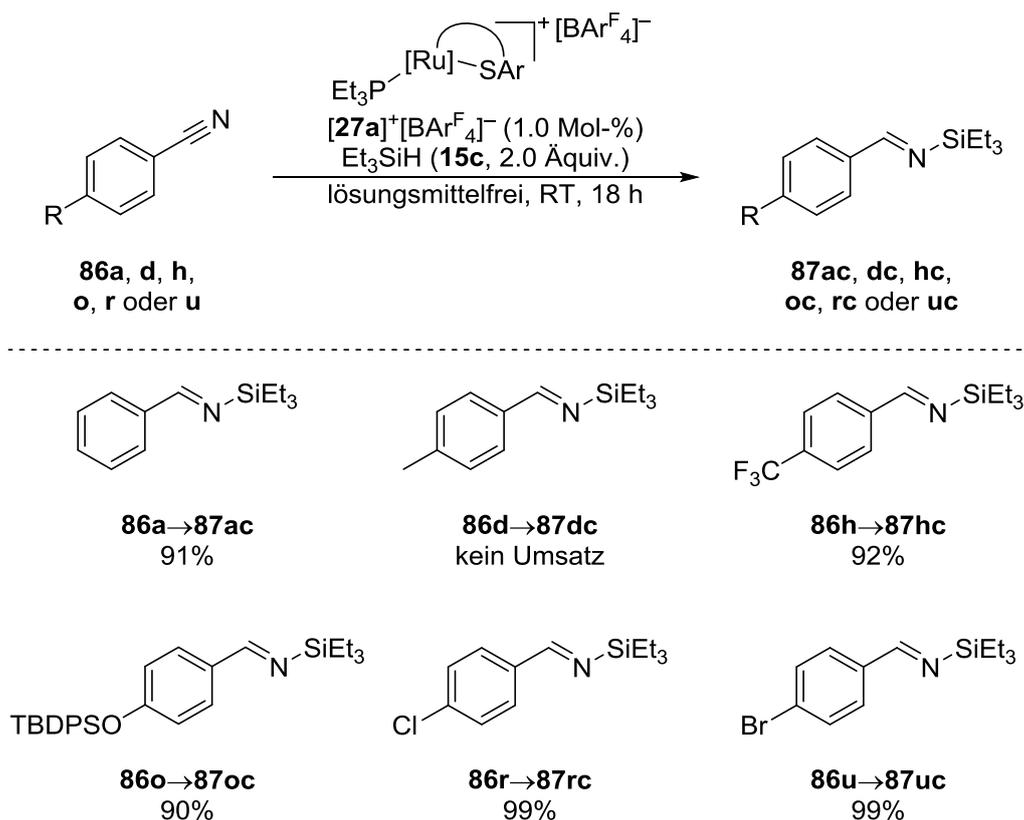
^f Es wurde keine Reaktion beobachtet.

Nachdem wir die Substratbreite der von Benzonitril abgeleiteten Verbindungen untersucht hatten, interessierten wir uns für aliphatische und heteroaromatische Substrate (Schema 6.4). Dazu wählten wir die gleichen Reaktionsbedingungen wie in den vorherigen Experimenten. Die Produkte wurden wie zuvor mit HCl in Diethylether umgesetzt, um die entsprechenden Hydrochloride zu erhalten. Zunächst testeten wir Acetonitril (**86v**) unter den beschriebenen Bedingungen (**86v**→**88v**·HCl, Schema 6.4, oben). Das aus **86v** hervorgehende Amin **88v**·HCl wurde dabei nur in einer moderaten Ausbeute von 34% erhalten. Wir konnten keine schlüssige Erklärung für einen derartigen Ausbeuteeinbruch finden, denn in den Arbeiten von NIKONOV und CHANG wurden sehr hohe Umsätze für dieses Substrat beobachtet.^[150,151] Im Gegensatz zu diesem Ergebnis konnte Derivat **86w** mit einer sehr hohen Ausbeute von 98% in das entsprechende **88w**·HCl überführt werden (**86w**→**88w**·HCl, Schema 6.4, oben). Dabei zeigte sich auch, dass Alkene von den gewählten Reaktionsbedingungen unangetastet bleiben. Das Produkt **88x**·HCl aus der zuvor beschriebenen Umsetzung des aliphatischen Nitrils **86x** (vgl. Schema 6.3), ließ sich in einer moderaten Ausbeute von 68% isolieren (**86x**→**88x**·HCl, Schema 6.4, oben). Von den getesteten Heteroaromaten **86y–a'** reagierte nur das furylsubstituierte **86y** sauber und in einer hohen Ausbeute von 78% zu dem entsprechenden Hydrochloridsalz **88y**·HCl (**86y**→**88y**·HCl, Schema 6.4, unten). Sowohl das Thiophenderivat **86z** als auch das pyridinabgeleitete Substrat **86a'** führten zu komplexen Reaktionsmischungen, in denen die entsprechenden Produkte nicht nachgewiesen wurden (**86z** und **86a'**, Schema 6.4, unten).



Schema 6.4: Substratbreite der erschöpfenden Hydrosilylierung von aliphatischen und heteroaromatischen Nitrilen katalysiert durch $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$.

Abschließend testeten wir einige Benzonitril-derivate unter den entwickelten Bedingungen zur partiellen Hydrosilylierung mit Et_3SiH (**15c**) katalysiert durch $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (Schema 6.5). Dazu wurde das entsprechende Nitril mit 2.0 Äquivalenten Hydrosilan **15c**, $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ sowie mit Mesitylen als internem Standard gemischt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in Dichlormethan- d_2 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. So wurde die Ausbeute durch die Auswertung von ^1H -NMR-Spektren mit Referenz zum internen Standard Mesitylen bestimmt. Bis auf **86d** ließen sich die gewählten Nitrile **86a**, **h**, **o**, **r** und **u** alle in hohen Ausbeuten in die entsprechenden *N*-Silylimine **87ac**, **hc**, **oc**, **rc** und **uc** überführen. Die Stammverbindung **86a** reagierte in einer hohen Ausbeute von 91% zum entsprechenden Imin **87ac** (**86a**→**87ac**, Schema 6.5, oben). Das Tolylderivat **86d** reagierte hingegen nicht. Es ist zu erwähnen, dass **86d** kommerziell erworben wurde und 10% Verunreinigungen enthielt. Diese ließen sich mittels Filtration über Kieselgel größtenteils entfernen, weshalb das Substrat für die zuvor beschriebene erschöpfende Hydrosilylierung verwendet werden konnte. Ähnlich wurde bei der Vorbereitung für die Reaktion mit Et_3SiH (**15c**) verfahren und das Derivat **86d** in einer hohen Reinheit erhalten. Es ist an dieser Stelle jedoch nicht auszuschließen, dass zurückgebliebene Verunreinigungen eine erfolgreiche Umsetzung dieses Substrats in der partiellen Hydrosilylierung verhinderten. Das elektronenarme Derivat **86h** wurde in einer hohen Ausbeute von 92% umgesetzt (**86h**→**87hc**, Schema 6.5, oben). Ebenso ließ sich das elektronenreiche TBDPS-geschützte Substrat **86o** zum entsprechenden Imin **87oc** reduzieren (**86o**→**87oc**, Schema 6.5, unten). Die beiden Halogenderivate **86r** und **86u** lieferten jeweils die Imine **87rc** und **87uc** in quantitativer Ausbeute (**86r**→**87rc**, **86u**→**87uc** Schema 6.5, unten).



Schema 6.5: Substratbreite der partiellen Hydrosilylierung von aromatischen Nitrilen katalysiert durch $[\text{27a}]^+[\text{BARF}_4]^-$.

6.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Hydrosilylierung von Nitrilen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplex $[\text{27a}]^+[\text{BARF}_4]^-$ beschrieben und mit vorherigen Methoden verglichen. Es wurde festgestellt, dass Katalysator $[\text{27a}]^+[\text{BARF}_4]^-$ mit einem Triethylphosphinligand Nitrile **LXIV** effizient entweder durch erschöpfende Hydrosilylierung zu *N,N*-Disilylaminen **LXVI** oder durch partielle Hydrosilylierung zu *N*-Silyliminen **LXV** reduzieren kann. Dabei hängt die erhaltene Reduktionsstufe wie zuvor bei CHANG und STEPHAN aber im Gegensatz zu NIKONOV von dem verwendeten Hydrosilan ab und nicht von der Stöchiometrie.^[150,151,153] Wurde Me_2PhSiH (**15a**) mit Ruthenium(II)-Komplex $[\text{27a}]^+[\text{BARF}_4]^-$ verwendet, wurde chemoselektiv die Aminreduktionsstufe erhalten und mit Et_3SiH (**15c**) war die Iminreduktionsstufe das Produkt. Des Weiteren wurde die Konkurrenz zwischen Hydrosilylierung und dehydrierender Kupplung am Beispiel von Substrat **86x** untersucht. Dabei wurde zum ersten Mal unter Verwendung des Katalysators $[\text{27a}]^+[\text{BARF}_4]^-$ die Bevorzugung einer Reduktion gegenüber einer dehydrierenden Kupplung mit einem Hydrosilan beobachtet. Bei der Ausarbeitung der Substratbreite der erschöpfenden Hydrosilylierung wurde eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen festgestellt und die entsprechenden Produkte wurde durch einfache Überführung in ihre

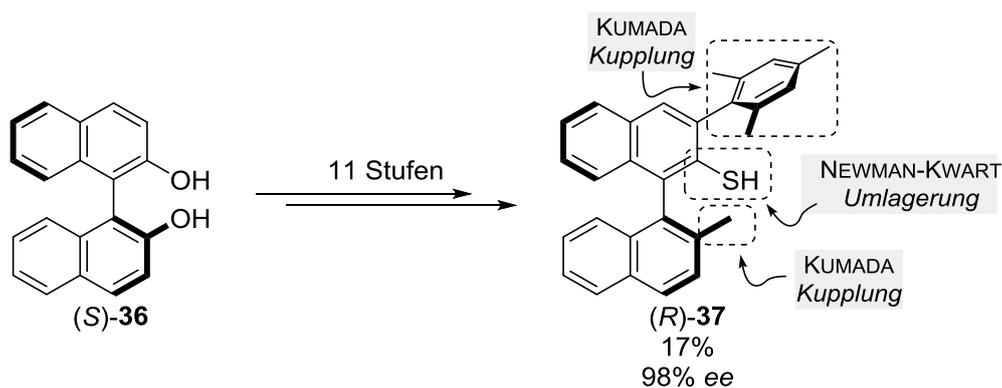
Hydrochloride isoliert. Ebenfalls wurden einige Benzonitrilderivate in der partiellen Hydrosilylierung mit hohen Ausbeuten zu Iminen reduziert. Somit wurde die Breite an Reaktionen, die auf kooperativer Si–H-Bindungsaktivierung durch Rutheniumthiolatkomplexe beruhen, um eine nützliche und effiziente Reduktion von Nitrilen zu Iminen als auch Aminen erweitert.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Die kooperative Si–H-Bindungsaktivierung von Hydrosilanen ist eine leistungsfähige Methode für die katalytische und simultane Erzeugung von Siliciumelektrophilen und Metallhydriden. In den letzten Jahren zeigte sich, dass Übergangsmetallkomplexe mit [M]–S-Bindungen, insbesondere Ru–S-Bindungen für diese Form der Aktivierung geeignet sind.^[16a] Mit Hilfe der Rutheniumthiolatkomplexe **[27a–c]⁺[BAr^F₄][–]** können Hydrosilane entlang der Ru–S-Bindung gespalten und in ein schwefelstabilisiertes Silyliumion und ein Rutheniumhydrid überführt werden. Die so generierte reaktive Zwischenstufe ermöglicht sowohl Hydrosilylierungen als auch dehydrierende Kupplungen, wobei die Beispiele für Letztere überwiegen (Kapitel 1.4). Eine der selteneren Reduktionsreaktionen die das System ermöglicht, ist die 1,4-selektive Hydrosilylierung von Pyridinen und Chinolinen.^[66] Für eine asymmetrische Variante dieser Reaktion entwickelte MAJI die Synthese eines Rutheniumthiolatkomplexes mit axial chiralem Binaphthylrückgrat.^[74] Die vorliegende Dissertation knüpft zunächst an diese Arbeiten an und führt diese weiter.

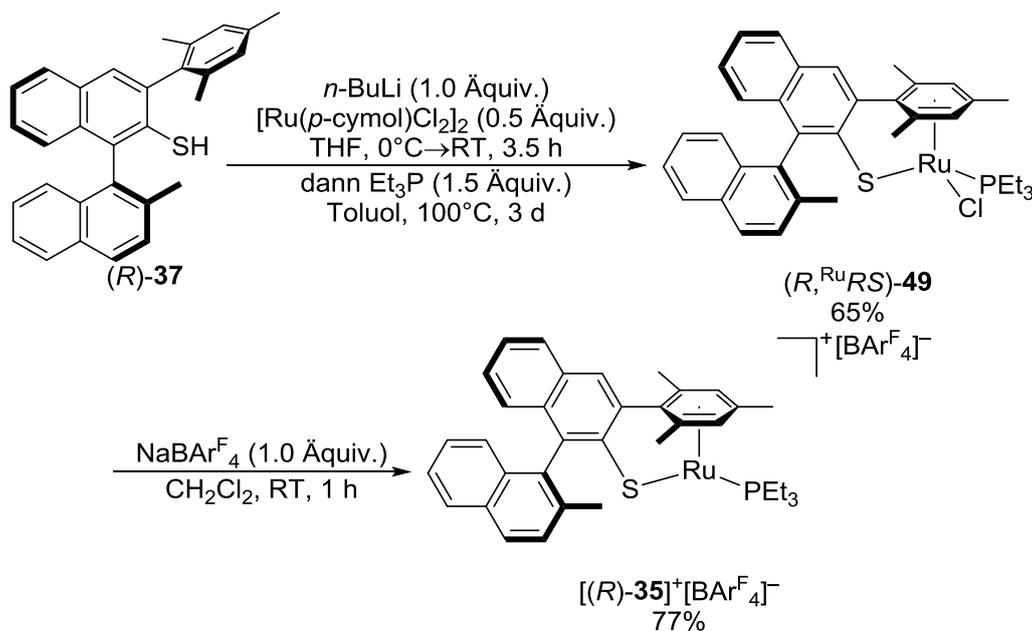
7.1 Synthese und Charakterisierung von Rutheniumthiolatkomplex **[(R)-35]⁺[BAr^F₄][–]**

Der von MAJI entwickelten Syntheseroute folgend wurde der Thiolligand (*R*)-**37** ausgehend von (*S*)-Binol **[(S)-36]** in 11 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 17% dargestellt (Schema 7.1). Im Laufe der Synthese wurden drei „Untereinheiten“ in das Molekül eingebracht. Durch eine KUMADA-Kupplung erfolgte zunächst die Einführung des Mesitylrestes in 3-Position. Anschließend wurde die Alkoholfunktion in 2'-Position ebenfalls mittels KUMADA-Kupplung in eine Methylgruppe überführt. Als letzte „Untereinheit“ wurde das Thiol in 2-Position mit Hilfe einer NEWMAN-KWART-Umlagerung gebildet. Da die für diese Reaktion notwendige hohe Reaktionstemperatur von 260°C zum Verlust des Enantiomerenüberschusses beim verwendeten Material führen kann, wurde nach Abschluss der Synthese der Enantiomerenüberschuss des fertigen Liganden (*R*)-**37** überprüft. Als Referenz dafür diente eine Mischung aus Ligand (*R*)-**37** und dem ebenfalls im Laufe dieser Arbeit dargestellten Ligand (*S*)-**37**. Dabei wurde gezeigt, dass die Reaktionsbedingungen der NEWMAN-KWART-Umlagerung keinen Einfluss auf den Enantiomerenüberschuss hatten und der Ligand (*R*)-**37** mit 98% ee erhalten wurde.



Schema 7.1: Darstellung des Thiolliganden (R)-37 ausgehend von (S)-Binol [(S)-36].

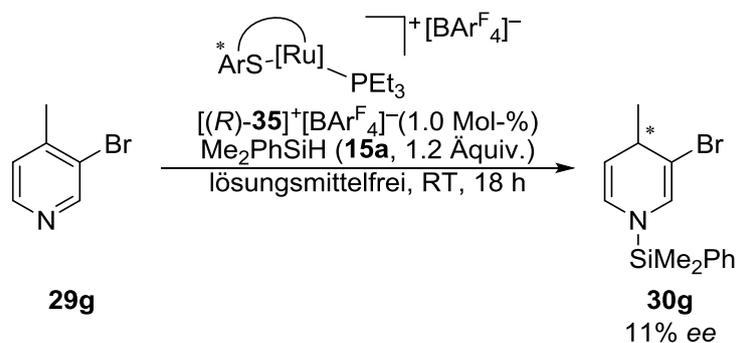
Nach einer Vorschrift von OHKI und TATSUMI ließ sich mit dem Thiolliganden (R)-37 der Rutheniumchloridkomplex ($R,^{Ru}RS$)-49 darstellen (Schema 7.2).^[49] Dieser fiel als Mischung zweier Diastereomere an, wobei sich herausstellte, dass deren Verhältnis lösungsmittelabhängig ist. Das Diastereomer ($R,^{Ru}S$)-49 lieferte geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse, womit sich die Molekülstruktur bestätigen ließ. Durch Chloridabstraktion mit $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ wurde der Rutheniumchloridkomplex ($R,^{Ru}RS$)-49 anschließend in den koordinativ ungesättigten, kationischen Komplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ überführt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zur kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung der Hydrosilane **15a** und **15b** mit $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ zeigten die Bildung der diastereomeren Silanaddukte $[\text{syn-}(R,^{Ru}S)\text{-35}\cdot\mathbf{15a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-/[\text{syn-}(R,^{Ru}R)\text{-35}\cdot\mathbf{15a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ und $[\text{syn-}(R,^{Ru}S)\text{-35}\cdot\mathbf{15b}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-/[\text{syn-}(R,^{Ru}R)\text{-35}\cdot\mathbf{15b}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ jeweils in einem Verhältnis von 70:30.



Schema 7.2: Darstellung des axial chiralen Rutheniumthiolatkomplexes $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$.

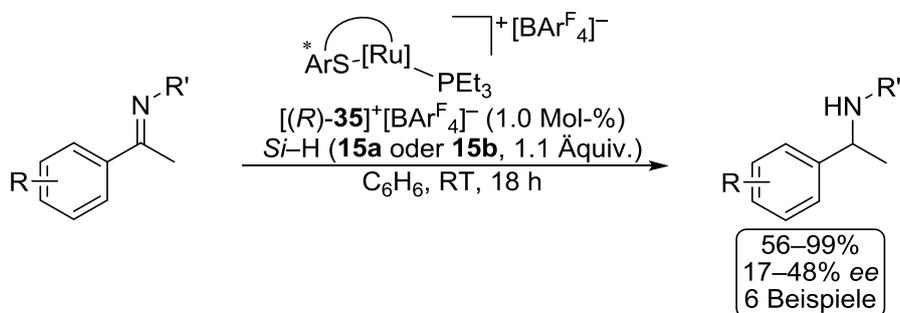
7.2 Anwendung des axial chiralen Rutheniumthiolatkomplexes $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^F_4]^-$ in der asymmetrischen Katalyse

Bei den Untersuchungen zur 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen erwies sich der axial chirale Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^F_4]^-$ als für diese Reaktion wenig geeignet. Die Katalyse verlief unselektiver als zuvor und lieferte mehrere nicht identifizierbare Nebenprodukte. Es konnte zwar bei der Reduktion von Pyridin **29g** ein Enantiomerenüberschuss von 11% erzielt werden, allerdings ist dieser Wert aufgrund der Verunreinigung der gemessenen Probe mit Nebenprodukten nicht gesichert (Gleichung 7.1). Da sich 1,4-Dihydropyridine leicht zersetzen, war eine Aufreinigung des Produktes **30g** nicht möglich. Bei der Verwendung anderer Substrate blieb eine Reaktion entweder aus oder lieferte die entsprechenden Produkte nur in Spuren (nicht gezeigt). Versuche das Produkt **30g** für eine Aufreinigung in ein stabileres Amid zu überführen, waren wenig erfolgreich (nicht gezeigt).



Gleichung 7.1: Asymmetrische 1,4-Hydrosilylierung von **29g** mit $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^F_4]^-$.

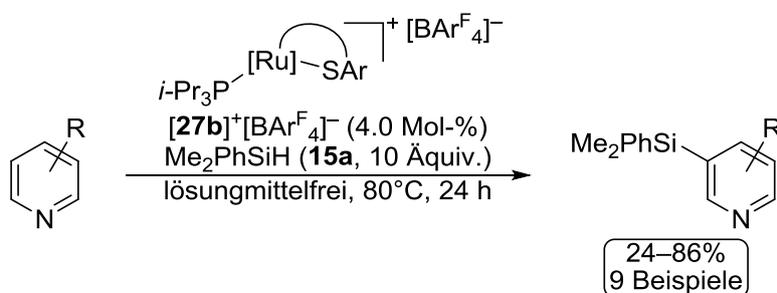
Die Fähigkeit zur Enantioinduktion von $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^F_4]^-$ wurde anhand der asymmetrischen Hydrosilylierung von Iminen gezeigt (Schema 7.3). Dabei wurden sechs Imine in Ausbeuten von bis zu 99% und mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 48% zu den entsprechenden Aminen reduziert.



Schema 7.3: Asymmetrische 1,4-Hydrosilylierung von Iminen katalysiert durch $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^F_4]^-$.

7.3 C-5-selektive C–H-Silylierung von substituierten Pyridinen

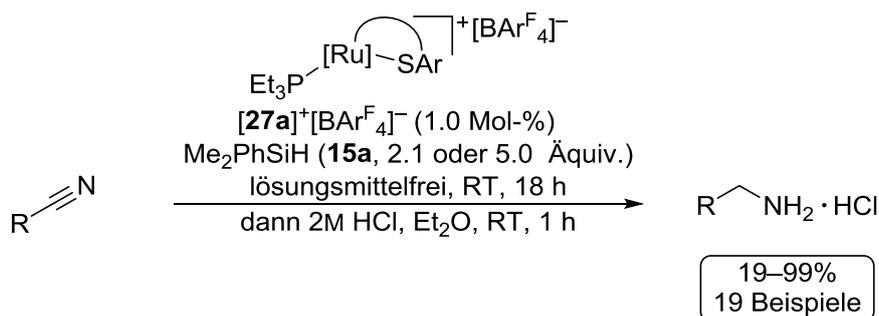
Des Weiteren wurde während der Arbeiten an der 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen eine zuvor unbekannte, durch Rutheniumthiolatkomplexe katalysierte Silylierungsreaktion an der Methylgruppe in 4-Position von 3,4-Lutidin (**29e**) beobachtet (nicht gezeigt). Diese ließ sich zwar nicht optimieren, führte jedoch zu der Entdeckung einer weiteren Silylierungsreaktion, die in 5-Position von substituierten Pyridinen stattfindet (Schema 7.4). Im Laufe der vorliegenden Dissertation wurde diese Reaktion ausgearbeitet und die Substratbreite erforscht. Insgesamt wurden neun unterschiedliche C-5-silylierte Pyridine in Ausbeuten von bis zu 86% isoliert. NMR-spektroskopische Studien zeigten, dass sich diese Reaktion aus einer Abfolge einer 1,4-Reduktion, einer dehydrierenden Kupplung der Enaminzwischenstufe und einer abschließenden Retrohydrosilylierung zusammensetzt (nicht gezeigt).



Schema 7.4: C-5-selektive Silylierung von Pyridinen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplex $[\mathbf{27b}]^+[\text{BARF}_4]^-$.

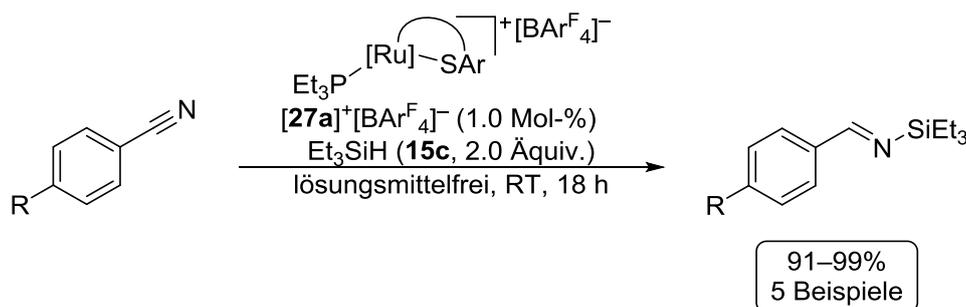
7.4 Erschöpfende und partielle Reduktion von Nitrilen mit Hydrosilanen katalysiert durch $[\mathbf{27a}]^+[\text{BARF}_4]^-$

Ein weiteres Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung neuer, durch Rutheniumthiolatkomplexe vermittelter Hydrosilylierungsreaktionen. Im Zuge dessen wurde eine chemoselektive Reduktion von Nitrilen zu Iminen oder Aminen mit Hydrosilanen entwickelt (Schema 7.5). Bei dieser Methode kann durch die Wahl des Hydrosilans beeinflusst werden, ob es zu einer partiellen oder erschöpfenden Reduktion kommt. So führt die Verwendung von Me_2PhSiH (**15a**) zu der Aminreduktionsstufe. Nach Überführung in die entsprechenden Hydrochloride wurden 21 Amine in einer Ausbeute von bis zu 99% isoliert.



Schema 7.5: Erschöpfende Hydrosilylierung von Nitrilen mit Me₂PhSiH (**15a**) katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplex **[27a]⁺[BARF₄]⁻**.

Bei Verwendung von Et₃SiH (**15c**) kam es unabhängig von den verwendeten Äquivalenten zu einer partiellen Reduktion von Nitrilen (Schema 7.6). Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Untersuchungen von CHANG und STEPHAN zur Hydrosilylierung von Nitrilen mit anderen Katalysatoren (nicht gezeigt).^[150,151] Auf diese Weise wurden fünf Nitrile mit Ausbeuten von bis zu 99% in die entsprechenden *N*-silylierten Imine überführt (Schema 7.6).



Schema 7.6: Partielle Hydrosilylierung von Nitrilen mit Et₃SiH (**15c**) katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplex **[27a]⁺[BARF₄]⁻**.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE

Sofern nicht anders angegeben, wurden luft- und wasserempfindliche Reaktionen in zuvor im Hochvakuum ausgeheizten Glasapparaturen unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff, getrocknet durch eine Phosphorpentoxidsäule) mittels SCHLENK-Technik oder in einer Glovebox des Typs MB-Labstar der Fa. *MBraun* (Argonatmosphäre) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zur Reinigung über Nacht in ein *i*-PrOH/KOH-Bad und anschließend, ebenfalls über Nacht, in ein Bad mit verdünnter wässriger HCl-Lösung eingelegt, mit deionisiertem Wasser gespült und bei 120°C im Ofen getrocknet. Glasgeräte die Kontakt mit Übergangsmetallverbindungen hatten, wurden mit Königswasser (konzentrierte wässrige HCl-Lösung und konzentrierte wässrige HNO₃-Lösung = 3:1) gespült. Reagenzien und Lösungsmittel wurden durch Septen mit Einwegspritzen und -kanülen, bei 120°C gelagerten Glasspritzen und Edelstahl- oder Teflonkanülen zugeben, welche vor ihrer Verwendung mehrmals mit Schutzgas gespült wurden. Feststoffe wurden im Schutzgasgegenstrom oder in Lösung zugegeben. Tieftemperaturreaktionen wurden in einem Aceton- bzw. Ethanol-Trockeneisbad durchgeführt.

Lösungsmittel

Dichlormethan (CH₂Cl₂), 1,2-Difluorbenzol (1,2-F₂C₆H₄), 1,2-Dichlorbenzol (1,2-Cl₂C₆H₄) und *n*-Pentan wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH₂ am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Tetrahydrofuran (THF) wurde unter Stickstoffatmosphäre über Natrium mit Benzophenon als Indikator am Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung des Indikators abdestilliert. Diethylether (Et₂O), Toluol, *n*-Hexan und 1,4-Dioxan wurde unter Stickstoffatmosphäre über Natrium mit Benzophenon als Indikator am Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung des Indikators abdestilliert. Alternativ wurden Dichlormethan (CH₂Cl₂), Tetrahydrofuran (THF) oder Benzol (C₆H₆) einer Lösungsmitteltrocknungsanlage des Typs MB-SPS-800 der Fa. *MBraun* entnommen. Toluol wurde unter Stickstoffatmosphäre über Natrium am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Lösungsmittel zur Verwendung in der Glovebox wurden mittels drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast. Für Reaktionen und Extraktionen wurde deionisiertes Wasser (H₂O) verwendet. Zur Flashchromatographie verwendetes Triethylamin (Et₃N) und als Lösungsmittel für Reaktionen verwendetes Ethanol wurden in technischer Qualität verwendet. Zur Kristallisation verwendetes Toluol und *n*-Heptan wurden in HPLC-Qualität verwendet. Für die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) wurden Lösungsmittel des entsprechenden Reinheitsgrades verwendet.

Physikalische Daten

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP20 der Fa. *Stuart* bestimmt und sind nicht korrigiert.

Chromatographie

Qualitative **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurde an mit Kieselgel 60 F254 beschichteten Aluminium- oder Glasplatten der Fa. *Merck KGaA* durchgeführt. Die Indikation der Analyten erfolgte nach verschiedenen Methoden:

- Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$ oder $\lambda = 336 \text{ nm}$) bei UV-Absorption durch die Analyten.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ (100 g), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (4.00 g) und konzentrierter H_2SO_4 (100 mL) in H_2O (900 mL) und anschließendes Erhitzen mit einem Heißluftgebläse.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von KMnO_4 (3.0 g), K_2CO_3 (20 g) und KOH (0.30 g) in H_2O (300 mL) und anschließendes Erhitzen mit einem Heißluftgebläse.
- Eintauchen der DC-Platte in ein Gemenge aus Iod und Kieselgel.

Als stationäre Phase für die **Flashchromatographie** wurde Kieselgel Davisil LC60A (Korngröße 40–63 μm , Porengröße 60 Å) der Fa. *Grace GmbH* verwendet. Die Chromatographieparameter sind im experimentellen Teil in der Form „(d × h, A:B = a:b, gegebenenfalls Vorlauf, C, #n–m)“ angegeben, wobei d der Säulendurchmesser und h die Füllhöhe der stationären Phase sind. A und B geben die als mobile Phase verwendeten Lösungsmittel und a:b deren Volumenverhältnis an. C ist das Fraktionsvolumen in mL, #n–m entspricht den Fraktionsnummern, in welchen sich die jeweilige Substanz befand.

Analytische **Gaschromatographie** (GC) von Reaktionsmischungen und Reinsubstanzen wurde mit einem Gaschromatographen des Typs 7820A der Fa. *Agilent Technologies* ausgestattet mit einer Quarzkapillarsäule des Typs FS-SE-54 der Fa. *CS Chromatographie Service* (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.32 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen, stationären Phase: 0.25 μm) durchgeführt. Zur Analyse wurden folgende Methoden verwendet: Trägergas: N_2 , Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, Starttemperatur: 40°C, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10 min.

Analytische Trennungen von Enantiomeren wurde mittels **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie** (HPLC) an den Geräten Series 1200 oder Infinity 1260 der Fa. *Agilent Technologies* durchgeführt und die Analyten mittels UV/Vis-Spektroskopie detektiert. Enantiomerenüberschüsse (ee) wurden aus den Integralen der entsprechenden Signale bestimmt. Die Angaben der verwendeten stationären Phasen, Fließraten, Temperaturen und Wellenlängen sind in den einzelnen Versuchsvorschriften angegeben.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Messung von NMR-Spektren erfolgte in der NMR-Abteilung des *Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin* an den Geräten AV 400, AV 500 und AV 700 der Fa. *Bruker*. Als Lösungsmittel dienten CDCl_3 , C_6D_6 , CD_2Cl_2 und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (DMSO- d_6). Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den ^1H -NMR-Spektren auf die Resonanzlinie des im CDCl_3 enthaltenen CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm), des im C_6D_6 enthaltenen $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ($\delta = 7.16$ ppm), des im CD_2Cl_2 enthaltenen CDHCl_2 ($\delta = 5.32$ ppm) oder des im $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ enthaltenen $(\text{CD}_3)(\text{CD}_2\text{H})\text{SO}$ kalibriert. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind auf die Resonanz des CDCl_3 ($\delta = 77.16$ ppm), C_6D_6 ($\delta = 128.06$ ppm), CD_2Cl_2 ($\delta = 53.84$ ppm) oder $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($\delta = 29.84$ und $\delta = 206.26$ ppm) kalibriert.^[154] Alle anderen Kerne wurden relativ zur Resonanzlinie von Tetramethylsilan im ^1H -NMR-Spektrum mit Hilfe der normierten Skala für chemische Verschiebungen (unified chemical shift scale) geräteintern referenziert.^[155] ^{29}Si -DEPT-Messungen wurden auf eine Kopplungskonstante von 7.0 Hz optimiert. Zur Angabe der Spinmultiplizitäten wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett), m (Multipllett) und m_c (zentrosymmetrisches Multipllett) und deren Kombinationen verwendet. Breite Signale wurden durch ein der Abkürzung der Spinmultiplizität nach- und tiefgestelltes „br“ gekennzeichnet. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt und bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Zuordnung der Signale bezieht sich auf die Bezifferung der Strukturen in den Abbildungen und wurde durch Korrelationsspektren ($^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-, $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-, $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC- und $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMQC-NMR-Spektren) unterstützt. ^{13}C -, ^{11}B -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Messungen wurden wasserstoffentkoppelt durchgeführt und sind daher mit $\{^1\text{H}\}$ gekennzeichnet. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit Sternchen (*, ** oder ***) gekennzeichnet. Diastereotope Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome wurden mit „A“ und „B“ bezeichnet. Die Bezeichnung „Ar“

^[154] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

^[155] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

bezeichnet nicht näher zugeordnete Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome eines aromatischen Systems. Der Index „quart“ in der Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren steht für „quartär“ und bezeichnet nicht weiter zugeordnete quartäre Kohlenstoffatome.

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS)

Hochaufgelöste Massenspektrometrie wurden von der Abteilung für Massenspektrometrie am *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin* durchgeführt. Exakte Massenbestimmungen wurden durch Elektronenstoßionisation (EI) an dem Gerät Finnigan MAT 95S (Elektronenenergie: 70 eV) sowie durch Elektrosprayionisation (ESI) bzw. durch chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) am Orbitrap LTQ XL der Fa. *Thermo Scientific* durchgeführt. Die jeweils verwendete Ionisationsmethode ist in der Beschreibung der Experimente angegeben.

Massenspektrometrie (MS)

Niederaufgelöste Massenspektrometrie wurde mittels GC-MS-Messungen an einem Gerät des Typs 5975C der Fa. *Agilent Technologies* mit Elektronenstoßionisation (EI) durchgeführt. Die GC-Einheit ist mit einer Quarzkapillarsäule des Typs HP-5MS der Fa. *Agilent Technologies* (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0.25 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen stationären Phase: 0.25 μm) ausgestattet. Zur Analyse wurde folgende Methode verwendet: Trägergas: He, Injektortemperatur: 300°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 0.8 mL/min, Starttemperatur: 40°C, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10 min. Die Auswertung der Spektren erfolgt durch die Angabe der detektierten Masse-Ladungsverhältnisse und deren relativen Intensität.

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Infrarotspektren wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer des Typs Cary 630FT-IR der Fa. *Agilent* gemessen. Der Analyt wurde hierbei direkt mittels einer ATR-Einheit vermessen. In der Auswertung erfolgt die Angabe der Wellenzahl charakteristischer Banden und deren relativer Intensität. Dabei wurden die Abkürzungen w (schwach), m (mittel), s (stark) und vs (sehr stark) verwendet.

Drehwerte

Drehwerte optisch aktiver Substanzen wurden mit einem Polarimeter Polartronic H532 der Fa. *Schmidt+Haensch* ermittelt. Die Analyten wurden gelöst in dem angegebenen Lösungsmittel in 1-dm-Küvetten vermessen. Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$ wurden nach dem BIOT-Gesetz berechnet:

$$[\alpha]_{\lambda}^{\vartheta} = \frac{[\alpha] \times 100}{c \times d}$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge in nm, ϑ die Messtemperatur in °C, $[\alpha]$ der am Polarimeter ermittelte Drehwert, c die Konzentration in g/100 mL und d die Länge der Messküvette in dm. Die Verwendung der Natrium-D-Linie ($\lambda = 589$ nm) als Lichtquelle ist mit „D“ gekennzeichnet.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von der Abteilung für Kristallstrukturanalyse am *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin* durchgeführt. Hierbei wurde ein *Oxford Diffraction XCalibur* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem *Saphir* CCD Detektor und einem graphitmonochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å) oder ein *Agilent SuperNova* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem CCD Flächendetektor Atlas und einem graphitmonochromatischer Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å) verwendet. Geeignete Kristalle wurden mit Perfluorpolyalkylether-Öl auf einem Glasfaden befestigt und während der Messung auf 150 K gekühlt.

Software

Die Aufnahme und Auswertung von GC-Spektren erfolgte mit dem Programm EZChrom Elite Compact der Fa. *Agilent Technologies*. Für die Aufnahme und Analyse von GC-MS-Daten diente Enhanced ChemStation der Fa. *Agilent Technologies*. NMR-Daten wurden mit dem Programm Topspin der Fa. *Bruker* ausgewertet. Die Aufnahme und Analyse der HPLC-Daten erfolgte mit Chemstation for LC 3D Systems B.04.03 der Fa. *Agilent Technologies*. Das Programm Mass++ der Firmen *Shimadzu Corporation* und *Eisai Co., Ltd.* wurde zur Analyse von APCI-, EI- und ESI-Daten verwendet. Für die Aufnahme und Auswertung von IR-Spektren wurden Microlab und Agilent Resolutions Pro 5.2.0 der Fa. *Agilent Technologies* verwendet. Die Erstellung der Schemata für die vorliegende Dissertation erfolgte mit dem Programm ChemBioDraw der Fa. *CambridgeSoft*. Die Abbildungen von Molekülstrukturen nach Röntgenstrukturanalyse wurden mit dem Programm Mercury vom *Cambridge Crystallographic Data Centre* erstellt.

Literaturbekannte Synthesevorschriften und Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt:

2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiol,^[50] [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)-phenylthiolato]chlorido[tris(4'-fluorphenyl)phosphino]ruthenium(II) (**50c**, hergestellt von L.

OMANN),^[57] Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymol)ruthenium(II)],^[156] Natriumtetrakis(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat,^[157] (*E/Z*)-*N*,1-Diphenylethan-1-imin (**58a**, hergestellt von J. HERMEKE),^[158] (*E/Z*)-*N*-(3,5-Dimethylphenyl)-1-phenylethan-1-imin (**58b**, hergestellt von M. MEWALD),^[159] (*E/Z*)-*N*-Phenyl-1-(*m*-tolyl)ethan-1-imin (**58c**, hergestellt von J. HERMEKE),^[158] (*E/Z*)-1-(2-Bromphenyl)-*N*-phenylethan-1-imin (**58e**, hergestellt von J. HERMEKE),^[158] (*E/Z*)-*N*-Benzyl-1-phenylethan-1-imin (**58f**, hergestellt von J. HERMEKE),^[158] Me₂PhSiD,^[160] 2-Isopropylpyridin (**29w**)^[161]

Nomenklatur und Nummerierung von Molekülstrukturen

Die Benennung der Verbindungen wurde sinngemäß vorgenommen und muss nicht den IUPAC-Empfehlungen entsprechen, obschon diese weitgehend berücksichtigt wurden. Die Nummerierung der Molekülstrukturen ist sinngemäß und folgt nicht der Nummerierung in der Nomenklatur.

^[156] Y. Sun, M. L. Machala, F. N. Castellano, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 283–287.

^[157] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.

^[158] T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289–2292.

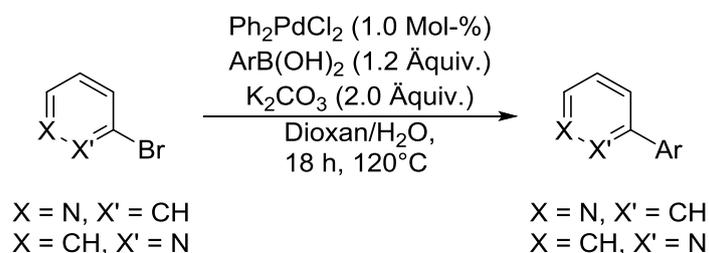
^[159] N. Mrsić, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8358–8359.

^[160] M. Yan, T. Jin, Y. Ishikawa, T. Minato, T. Fujita, L.-Y. Chen, M. Bao, N. Asao, M.-W. Chen, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17536–17542.

^[161] T. M. Böhme, C. Keim, K. Kreutzmann, M. Linder, T. Dingermann, G. Dannhardt, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 856–867.

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN^[162]

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung 2- oder 3-Aryl-substituierter Pyridine (AAV 1)^[163]

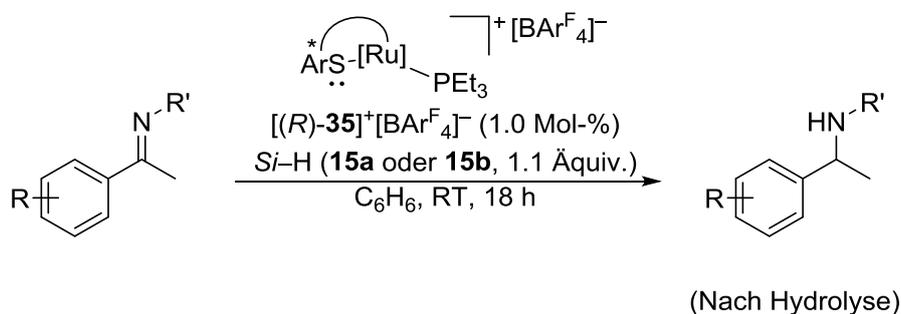


Nach einer modifizierten Vorschrift von SHUROV und Mitarbeitern werden in einem ausgeheizten SCHLENK-Rohr 2- oder 3-Brompyridin (1.0 Äquiv.), die entsprechende Arylboronsäure (1.2 Äquiv.) und K_2CO_3 (2.0 Äquiv.) gelöst in einer Mischung aus Dioxan/ H_2O (0.30 M, V:V = 1.8:1) vorgelegt. Die Mischung wird durch drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (1.0 Mol-%) zugegeben und anschließend für 18 h bei 120°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit H_2O verdünnt und mit *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit H_2O und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

^[162] Die Substrat- und Lösungsmittelmengen für die Durchführung der Reaktionen sind den einzelnen Reaktionsvorschriften zu entnehmen.

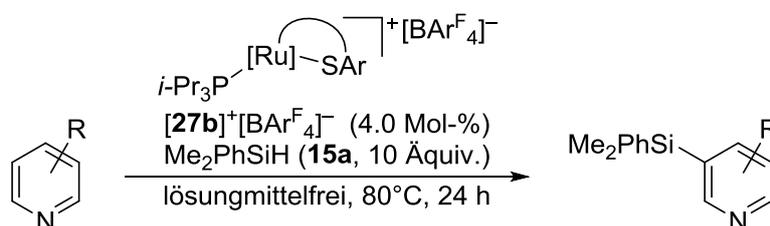
^[163] N. E. Shchepina, V. V. Avrorin, G. A. Badun, N. A. Bumagin, S. B. Lewis, S. N. Shurov, *Org. Med. Chem. Lett.* **2012**, 2, 14.

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur enantioselectiven Reduktion von Iminen mit $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (AAV 2)



In einer Glovebox wird in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas eine Lösung des entsprechenden Imins (1.0 Äquiv.) und $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (1.0 Mol-%) in C_6H_6 (0.1 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird mit einer Gewindekappe mit Septum verschlossen und entweder Me_2PhSiH (**15a**) oder MePh_2SiH (**15b**) (1.1 Äquiv.) durch das Septum zugetropft. Die Mischung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die Reaktion durch die Zugabe einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4) beendet. Die erhaltene Lösung wird über Celite[®], bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

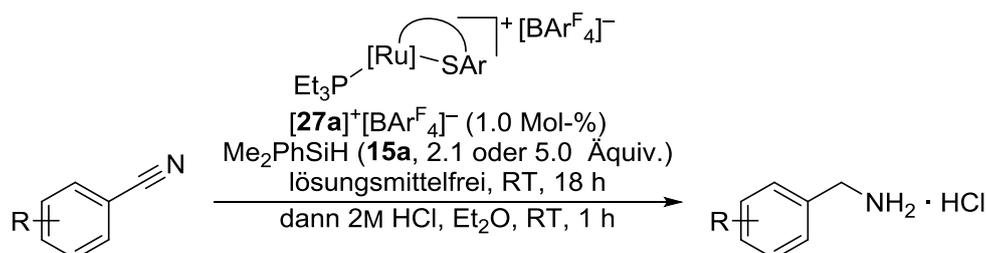
2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur C–H-Bindungssilylierung von Pyridinen (AAV 3)



In einer Glovebox werden in einem ausgeheizten konischen 2-mL-Druckgefäß das entsprechende Pyridin (1.0 Äquiv.), Me_2PhSiH (**15a**, 10 Äquiv.) und $[(R)\text{-}35]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (4.0 Mol-%) vorgelegt. Die Mischung wird für 24 h bei 80°C gerührt und anschließend die Reaktion durch die Zugabe einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4) beendet. Die entstehende Lösung wird über Celite[®], bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert

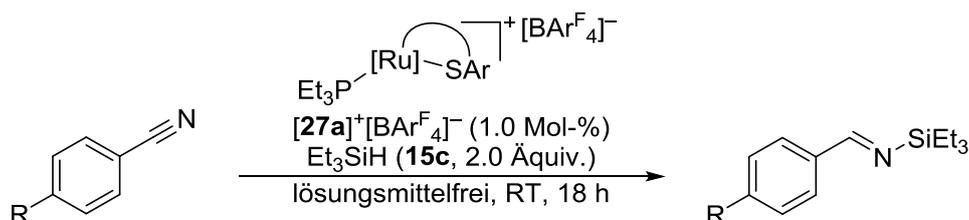
und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt.

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Nitrilen zu Aminen mit [27a]⁺[BAr^F₄]⁻ (AAV 4)



In einer Glovebox werden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Me₂PhSiH (**15a**, 2.1 oder 5.0 Äquiv.) und [27a]⁺[BAr^F₄]⁻ (1.0 Mol-%) vorgelegt. Das entsprechende Nitril (1.0 Äquiv.) wird entweder in der Glovebox (für feste Edukte) oder außerhalb der Glovebox durch eine Gewindekappe mit Septum (für flüssige Edukte) zugegeben. Die resultierende Mischung wird für 18 h bei der angegebenen Temperatur gerührt und anschließend die Reaktion durch die Zugabe einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4) beendet. Die entstehende Lösung wird über Celite[®], bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird der Rückstand in Et₂O gelöst und HCl (2M in Et₂O, 10 Äquiv.) zugegeben. Die entstehende Suspension wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Produkt als Hydrochlorid abfiltriert.

2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Nitrilen zu Iminen mit [27a]⁺[BAr^F₄]⁻ (AAV 5)

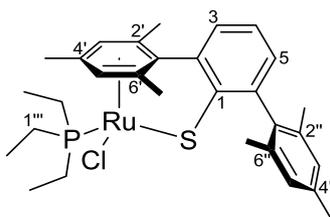


In einer Glovebox werden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Et_3SiH (**15c**, 2.0 Äquiv.), **[27a]⁺[BAr^F₄]⁻** (1.0 Mol-%) und Mesitylen (10 μL , 0.2 mmol, interner Standard) vorgelegt. Das entsprechende Nitril (1.0 Äquiv.) wird entweder in der Glovebox (für feste Edukte) oder außerhalb der Glovebox durch eine Gewindekappe mit Septum (für flüssige Edukte) zugegeben. Die entstehende Mischung wird für 18 h bei der angegebenen Temperatur gerührt, anschließend in CD_2Cl_2 (0.6 mL) aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Die Ausbeute wird durch die Auswertung von ^1H -NMR-Spektren mit Referenz zum internen Standard Mesitylen bestimmt.

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

3.1 Darstellung der Rutheniumthiolatkomplexe

3.1.1 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido(triethylphosphino)ruthenium(II) (50a)



50a

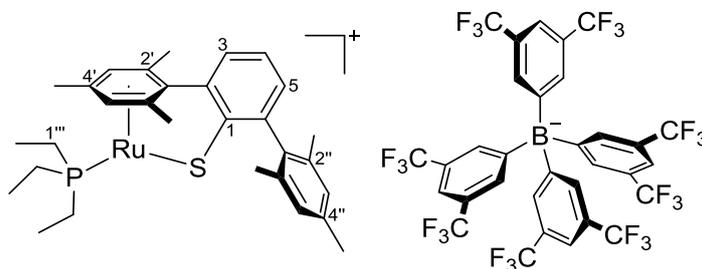
$C_{30}H_{40}ClPRuS$
 $M = 600.20 \text{ g/mol}$

Zu einer Lösung von 2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiol (544 mg, 1.57 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (15 mL) wurde bei 0°C *n*-BuLi (1.58M in Hexanfraktion, 0.990 mL, 1.57 mmol, 1.00 Äquiv.) getropft. Die erhaltene orange Lösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 0°C zu einer Suspension von Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymene)ruthenium(II)] (482 mg, 0.788 mmol, 0.500 Äquiv.) in THF (15 mL) getropft. Die entstandene blaue Suspension wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Toluol (15 mL) aufgenommen und unter Schutzgasatmosphäre filtriert. Zu der erhaltenen blauen Lösung wurde Triethylphosphin (10 Gew.-% in *n*-Hexan, 3.26 g, 2.76 mmol, 3.00 Äquiv.) getropft und die Reaktionsmischung für 18 h bei 65°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Kristallisation des Rückstands aus Toluol/*n*-Pentan lieferte die Titelverbindung **50a** (396 mg, 42%) als roten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.76$ (dt, $^3J_{\text{CH},\text{P}} = 14.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CH},\text{CH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 9H, PCH_2CH_3), 1.47 (m_c, 3H, PCH_2CH_3), 1.50 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.67 (m_c, 3H, PCH_2CH_3), 1.78 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.11 (d, $J_{\text{CH},\text{P}} = 3.0 \text{ Hz}$, 3H, 6'-CH₃), 2.21 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.28 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.41 (s, 3H, 6''-CH₃), 4.31 (d, $J_{\text{H-3}',\text{P}} = 4.3 \text{ Hz}$, 1H, H-3'), 5.17 (s, 1H, H-5'), 6.82 (dd, $^3J_{\text{H-5},\text{H-4}} = 5.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-5},\text{H-3}} = 3.5 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 6.93–6.97 (m, 3H, H-3, H-4, H-5''), 6.98 (s_{br}, 1H, H-3'').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[49]

3.1.2 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato](triethylphosphino)-ruthenium(II)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat [27a]⁺[BAr^F₄]⁻

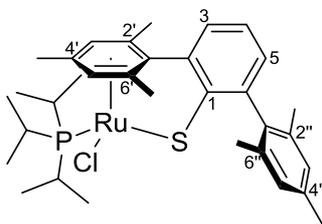


Chloridkomplex **50a** (93.0 mg, 0.160 mmol, 1.00 Äquiv.) und NaBAr^F₄ (138 mg, 0.160 mmol, 1.00 Äquiv.) wurden in CH₂Cl₂ (15 mL) suspendiert. Die entstandene blaue Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Schutzgasatmosphäre filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde Rutheniumthiolatkomplex [27a]⁺[BAr^F₄]⁻ (104 mg, 47%) als blauer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 1.00 (dt, ³J_{CH,P} = 17.3 Hz, ³J_{CH,CH} = 7.5 Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.85–1.93 (m, 12H, 2'-CH₃, PCH₂CH₃), 1.95 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.36 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.40 (s, 3H, 4'-CH₃), 4.86 (s, 2H, H-3'), 6.93 (s, 2H, H-3''), 7.41 (d, ³J_{H-3,H-4} = 7.5 Hz, 1H, H-3), 7.56 (s, 4H, *p*-CH-BAr^F₄), 7.72 (d, ³J_{H-5,H-4} = 7.5 Hz, 1H, H-5), 7.68–7.74 (m, 9H, H-4, *o*-CH-BAr^F₄).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[49]

3.1.3 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido(triisopropylphosphino)ruthenium(II) (**50b**)

**50b**C₃₃H₄₆ClPRuS

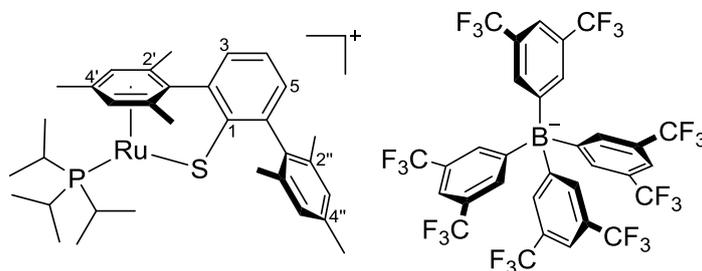
M = 642.28 g/mol

Zu einer Lösung von 2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiol (839 mg, 2.42 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (30 mL) wurde bei 0°C *n*-BuLi (4.50M in Hexanfraktion, 0.540 mL, 2.42 mmol, 1.00 Äquiv.) getropft. Die erhaltene orange Lösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 0°C zu einer Suspension von Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymene)ruthenium(II)] (741 mg, 1.21 mmol, 0.500 Äquiv.) in THF (30 mL) getropft. Die entstandene blaue Suspension wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck, wurde der Rückstand in Toluol (30 mL) aufgenommen und unter Schutzgasatmosphäre filtriert. Zu der erhaltenen blauen Lösung wurde Triisopropylphosphin (10 Gew.-% in *n*-Hexan, 6.78 g, 2.76 mmol, 3.50 Äquiv.) getropft und die Reaktionsmischung für 18 h bei 65°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Kristallisation des Rückstands aus Toluol/*n*-Pentan lieferte die Titelverbindung **50b** (1.1 g, 71%) als roten Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 0.95 (dd, ³J_{CH,P} = 12.4 Hz, ³J_{CH,CH} = 7.5 Hz, 9H, PCHCH₃), 1.05 (dd, ³J_{CH,P} = 13.2 Hz, ³J_{CH,CH} = 7.6 Hz, 9H, PCHCH₃), 1.67 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.74 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.14 (d, J_{CH,P} = 3.2 Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.21 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.25–2.35 (m, 6H, 6''-CH₃, PCHCH₃), 2.41 (s, 3H, 2''-CH₃), 4.63 (d, ³J_{H-3',P} = 3.8 Hz, 1H, H-3'), 4.93 (s, 1H, H-5'), 6.88–6.93 (m, 2H, H-5'', H-5), 6.94–7.08 (m, 3H, H-3'', H-3, H-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[56]

3.1.4 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato](triisopropylphosphino)ruthenium(II)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat [27b]⁺[BAR^F₄]⁻



[27a]⁺[BAR^F₄]⁻

C₆₅H₅₈BF₂₄PRuS

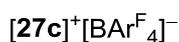
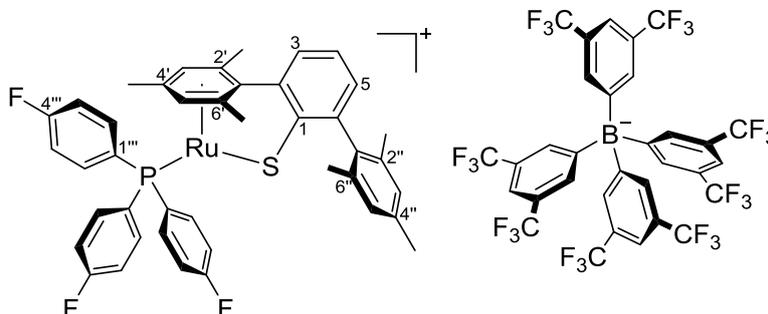
M = 1470.05 g/mol

Chloridkomplex **50b** (100 mg, 0.160 mmol, 1.00 Äquiv.) und NaBAR^F₄ (138 mg, 0.160 mmol, 1.00 Äquiv.) wurden in CH₂Cl₂ (15 mL) suspendiert. Die entstandene blaue Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Schutzgasatmosphäre filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde Rutheniumthiolatkomplex **[27b]⁺[BAR^F₄]⁻** (194 mg, 85%) als grüner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 0.53 (dt, ³J_{CH,P} = 14.7 Hz, ³J_{CH,CH} = 7.4 Hz, 18H, PCHCH₃), 1.22 (s, 6H, 2''-CH₃), 1.49 (s, 3H, 4''-CH₃), 1.61–1.73 (m, 3H, PCHCH₃), 1.94 (s, 6H, 2'-CH₃), 2.00 (s, 3H, 4'-CH₃), 3.83 (s, 2H, H-3'), 6.78 (s, 2H, H-3''), 6.95 (d, ³J_{H-3,H-4} = 7.7 Hz, 1H, H-3), 7.11 (d, ³J_{H-5,H-4} = 7.5 Hz, 1H, H-5), 7.42 (m_c, 1H, H-4), 7.68 (s, 4H, *p*-CH-BAR^F₄), 8.34–8.40 (m, 8H, *o*-CH-BAR^F₄).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[56]

3.1.5 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato][tris(4'-fluorophenyl)-phosphino]ruthenium(II)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat [27b]⁺[BAr^F₄]⁻



Chloridkomplex **50c** (100 mg, 0.130 mmol, 1.00 Äquiv.) und NaBAr^F₄ (144 mg, 0.160 mmol, 1.30 Äquiv.) wurden in CH₂Cl₂ (15 mL) suspendiert. Die entstandene blaue Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 40°C gerührt und anschließend unter Schutzgasatmosphäre filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde Rutheniumthiolatkomplex [27c]⁺[BAr^F₄]⁻ (133 mg, 72%) als grüner Feststoff erhalten.

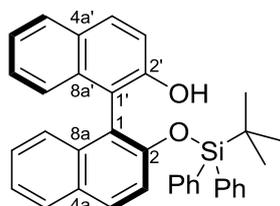
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.60 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.85 (s, 6H, 2'-CH₃), 1.93 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.30 (s, 3H, 4''-CH₃), 4.70 (s, 2H, H-3'), 6.85 (s, 2H, H-3''), 7.16 (dd, ³J_{H-3''',H-2''} = 8.1 Hz, ³J_{H-3''',F} = 8.1 Hz, 6H, H-3'''), 7.27–7.35 (m, 6H, H-2'''), 7.45 (d, ³J_{H-3,H-4} = 7.5 Hz, 1H, H-3), 7.55 (s, 4H, *p*-CH-BAr^F₄), 7.68 (d, ³J_{H-5,H-4} = 7.2 Hz, 1H, H-5), 7.72 (s, 8H, *o*-CH-BAr^F₄), 7.80 (dd, ³J_{H-4,H-3} = 7.5 Hz, ³J_{H-4,H-5} = 7.2 Hz, 1H, H-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[57]

3.2 Synthese des axial chiralen Rutheniumthiolatkomplexes

3.2.1 (S)/(R)-2'--(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(S)/(R)-38]

(S)-2'-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(S)-38]:



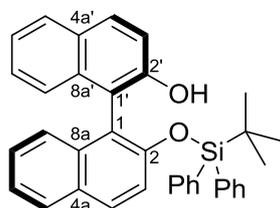
(S)-38

$C_{36}H_{32}O_2Si$

M = 524.74 g/mol

Zu einer Lösung von (S)-Binol ((S)-36, 4.29 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und Imidazol (2.04 g, 30.0 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (30 mL) wurde TBDPSCI (4.10 mL, 16.0 mmol, 1.06 Äquiv.) getropft und die entstandene Reaktionsmischung für 4 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde gesättigte wässrige NH_4Cl -Lösung (20 mL) zugegeben und die entstandene Mischung mit Et_2O (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger $NaCl$ -Lösung (40 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 x 14 cm, Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 2:1, 20 mL, #20–75) lieferte die Titelverbindung (S)-38 (7.2 g, 92%) als weißen Feststoff.

(R)-2'-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(R)-38]:



(R)-38

$C_{36}H_{32}O_2Si$

M = 524.74 g/mol

Zu einer Lösung von (R)-Binol ((R)-36, 8.00 g, 27.9 mmol, 1.00 Äquiv.) und Imidazol (3.80 g, 55.9 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (50 mL) wurde TBDPSCI (8.14 g, 29.6 mmol, 1.06 Äquiv.)

getropft und die entstandene Reaktionsmischung für 4 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde gesättigte wässrige NH₄Cl-Lösung (20 mL) zugegeben und die entstandene Mischung mit Et₂O (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 14 cm, Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 2:1, 50 mL, #5–15) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**38** (14.1 g, 96%) als weißen Feststoff.

$R_f = 0.18$ (Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 2:1).

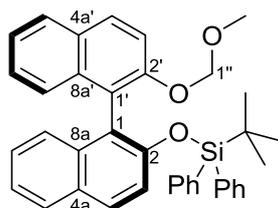
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.50 (s, 9H, SiC(CH₃)₃), 5.02 (s, 1H, OH), 6.90 (d, ³J_{H-3',H-4'} = 8.9 Hz, 1H, H-3'), 7.19–7.22 (m, 1H, H-Ar), 7.26–7.44 (m, 12H, H-3, H-Ar), 7.53 (m, 2H, H-4'), 7.69–7.66 (m, 3H, H-Ar), 7.78 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, H-Ar), 7.88 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, H-Ar), 7.93 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 19.1 (SiC(CH₃)₃), 25.7 (3C, SiC(CH₃)₃), 115.7 (C_{quart}-Ar), 117.5 (C_{quart}-Ar), 117.6 (C-Ar), 120.8 (C-3'), 123.3 (C-Ar), 124.3 (C-Ar), 125.1 (C-Ar), 125.2 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 127.8 (2C, C-Ar), 128.0 (2C, C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 129.5 (C_{quart}-Ar), 129.9 (C-Ar), 130.0 (C-Ar), 130.1 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 132.4 (C_{quart}-Ar), 132.8 (C_{quart}-Ar), 134.1 (C_{quart}-Ar), 134.3 (C_{quart}-Ar), 135.5 (2C, C-Ar), 135.6 (2C, C-Ar), 151.6 (C-2), 152.3 (C-2').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[80]

3.2.2 (*S*)/(*R*)-*tert*-Butyl((2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(*S*)/(*R*)-**39**]

(*S*)-*tert*-Butyl((2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(*S*)-**39**]:



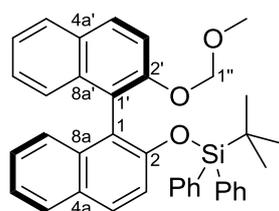
(*S*)-**39**

C₃₈H₃₆O₃Si

M = 568.79 g/mol

Zu einer Lösung von (S)-**38** (6.00 g, 11.4 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (60 mL) wurde bei 0°C NaH (60 Gew.-% Dispersion in Mineralöl, 686 mg, 17.1 mmol, 1.50 Äquiv.) gegeben und die entstandene Lösung für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. MOMBr (1.34 mL, 14.8 mmol, 1.30 Äquiv.) wurde bei 0°C zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet und mit *tert*-Butylmethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H₂O (80 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (80 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 x 12 cm, Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1, 50 mL, #13–30) lieferte die Titelverbindung (S)-**39** (5.5 g, 85%) als weißen Feststoff.

(R)-*tert*-Butyl((2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(R)-**39**]:



(R)-**39**

C₃₈H₃₆O₃Si

M = 568.79 g/mol

Zu einer Lösung von (R)-**38** (12.0 g, 22.9 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (120 mL) wurde bei 0°C NaH (60 Gew.-% Dispersion in Mineralöl, 3.43 g, 29.7 mmol, 1.30 Äquiv.) gegeben und die entstandene Lösung für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. MOMBr (2.24 mL, 27.4 mmol, 1.20 Äquiv.) wurde bei 0°C zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H₂O (40 mL) beendet und mit *tert*-Butylmethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H₂O (160 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (160 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 x 12 cm, Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1, 50 mL, #12–20) lieferte die Titelverbindung (R)-**39** (13.0 g, 99%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.18 (Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.45 (s, 9H, $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 3.20 (s, 3H, OCH_3), 5.04 (d, $^2J_{\text{H-1''A, H-1''B}}$ = 6.8 Hz, 1H, H-1''A), 5.11 (d, $^2J_{\text{H-1''B, H-1''A}}$ = 6.8 Hz, 1H, H-1''B), 6.84 (d, $^3J_{\text{H-3', H-4'}}$ = 8.9 Hz, 1H, H-3'), 7.26–7.43 (m, 1H, H-Ar), 7.26–7.43 (m, 11H, H-Ar), 7.52–7.58 (m, 3H, H-3'), 7.61–7.66 (m, 3H, H-4, H-Ar), 7.73–7.78 (m, 1H, H-Ar), 7.90 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, H-Ar), 7.97 (d, 3J = 8.9 Hz, 1H, H-3).

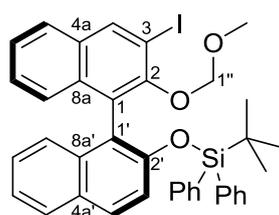
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 19.0 ($\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 25.7 (3C, $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 55.9 (OCH_3), 95.3 (C-1''), 117.1 (C-Ar), 120.5 (C-Ar), 121.3 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 121.7 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 123.6 (C-Ar), 124.0 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 125.9 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 127.8 (4C, C-Ar), 127.9 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.6 (C-3'), 129.1 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 129.3 (C-3), 129.9 (C-Ar), 129.9 (C-Ar), 130.1 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 133.0 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 133.2 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 134.4 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 134.5 (2C, C-Ar), 135.5 (2C, C-Ar), 135.6 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 150.9 (C-2'), 153.1 (C-2).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Si}$ [(M-OMe) $^+$]:
ber. 537.2250
gef. 537.2238

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[80]

3.2.3 (S)/(R)-tert-Butyl((3'-iodo-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(S)/(R)-40]

(S)-tert-Butyl((3'-iodo-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(S)-40]:



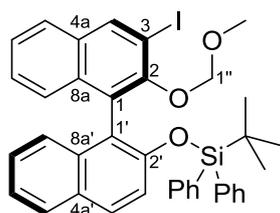
(S)-40

$\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{IO}_3\text{Si}$
M = 694.68 g/mol

Zu einer Lösung von (S)-39 (5.26 g, 9.26 mmol, 1.00 Äquiv.) in Et_2O (30 mL) wurde *n*-BuLi (4.1M in Hexanfraktion, 3.1 mL, 13 mmol, 1.4 Äquiv.) getropft und die entstandene Lösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine Lösung von I_2 (3.29 g, 13.0 mmol, 1.40 Äquiv.) in THF (15 mL) wurde bei -78°C zugetropft, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch

die Zugabe von gesättigter wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (60 mL) beendet und mit *tert*-Butylmethylether (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 10 cm, Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 4:1, 50 mL, #2–3) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**40** (4.16 g, 65%) als weißen Feststoff.

(*R*)-*tert*-Butyl((3'-iodo-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(*R*)-**40**]:



(*R*)-**40**

$\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{IO}_3\text{Si}$

$M = 694.68 \text{ g/mol}$

Zu einer Lösung von (*R*)-**39** (6.00 g, 10.5 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (30 mL) wurde *n*-BuLi (4.1M in Hexanfraktion, 3.60 mL, 14.7 mmol, 1.40 Äquiv.) getropft und die entstandene Lösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine Lösung von I_2 (3.91 g, 15.4 mmol, 1.40 Äquiv.) in THF (15 mL) wurde bei -78°C zugetropft, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von gesättigter wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (60 mL) beendet und mit *tert*-Butylmethylether (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 10 cm, Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 4:1, 50 mL, #2–3) lieferte die Titelverbindung (*R*)-**40** (3.24 g, 42%) als weißen Feststoff.

$R_f = 0.18$ (Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.52$ (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 2.71 (s, 3H, OCH_3), 4.76 (d, $^2J_{\text{H-1}''\text{A},\text{H-1}''\text{B}} = 5.2 \text{ Hz}$, 1H, H-1''A), 4.79 (d, $^2J_{\text{H-1}''\text{B},\text{H-1}''\text{A}} = 5.2 \text{ Hz}$, 1H, H-1''B), 6.85 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, 1H, H-Ar), 7.20–7.34 (m, 7H, H-Ar), 7.35–7.48 (m, 5H, H-Ar), 7.52–7.60 (m, 3H, H-Ar), 7.70–7.74 (m, 2H, H-Ar), 7.76 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 7.84 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, H-Ar), 8.59 (s, 1H, H-Ar).

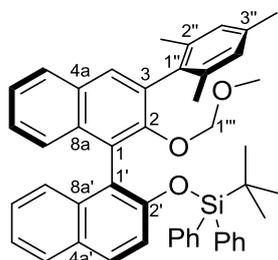
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 19.1 ($\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 25.9 (3C, $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 56.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 93.4 (C-3), 99.6 (C-1''), 120.6 (C-Ar), 120.9 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 124.1 (C-Ar), 125.7 (C-Ar), 126.0 (C-Ar), 126.6 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 127.2 (C-5), 127.3 (C-Ar), 127.5 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 128.1 (2C, C-Ar), 128.2 (2C, C-Ar), 128.2 (C-Ar), 129.3 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 129.5 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 132.7 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 133.1 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 133.2 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 134.5 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 134.6 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 135.8 (2C, C-Ar), 135.9 (2C, C-Ar), 139.7 (C-4), 151.5 (C-2'), 152.2 (C-2).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{IO}_2\text{Si}$ [(M-OMe) $^+$]:	ber.	663.1216
	gef.	663.1194

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[80]

3.2.4 (S)/(R)-*tert*-Butyl((3'-(2,4,6-trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(S)/(R)-40]

(S)-*tert*-Butyl((3'-(2,4,6-trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(S)-41]:



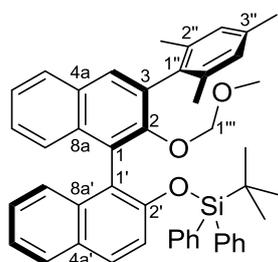
(S)-41

$\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Si}$
M = 686.97 g/mol

Zu einer Lösung von Aryliodid (S)-40 (7.65 g, 11.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (544 mg, 0.770 mmol, 7.00 Mol-%) in Et_2O (70 mL) wurde eine frisch hergestellte Lösung von Mesitylmagnesiumbromid (1.00M in Et_2O , 17.6 mL, 17.6 mmol, 1.60 Äquiv.) getropft. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 3.5 h am Rückfluss erhitzt, bis DC-Kontrolle vollständigen Umsatz zeigte. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Reaktion durch die Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (30 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels

Flashchromatographie an Kieselgel (10 × 14 cm, Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 97:3, 50 mL, #4–9) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**41** (5.9 g, 78%) als gelben Feststoff.

(*R*)-*tert*-Butyl((3'-(2,4,6-trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)oxy)diphenylsilan [(*R*)-**41**]:



(*R*)-**41**

C₄₇H₄₆O₃Si
M = 686.97 g/mol

Zu einer Lösung von Aryliodid (*R*)-**40** (3.24 g, 4.66 mmol, 1.00 Äquiv.) und NiCl₂(PPh₃)₂ (305 mg, 466 μmol, 10.0 Mol-%) in THF (30 mL) wurde eine frisch hergestellte Lösung von Mesitylmagnesiumbromid (0.746M in THF, 10.0 mL, 7.46 mmol, 1.60 Äquiv.) getropft. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 18 h am Rückfluss erhitzt. Da die Umsatzkontrolle per DC keinen vollständigen Umsatz zeigte, wurde zu der Reaktionsmischung eine frisch hergestellte Lösung von 2,4,6-Trimethylphenylmagnesiumbromid (0.746M in THF, 10.0 mL, 7.46 mmol, 1.60 Äquiv.) getropft und NiCl₂(PPh₃)₂ (305 mg, 466 μmol, 10.0 Mol-%) gegeben. Die Mischung wurde für 72 h am Rückfluss erhitzt, bis DC-Kontrolle vollen Umsatz zeigte. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Reaktion durch die Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung (30 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 12 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 5:1, 20 mL, #6–10) lieferte die Titelverbindung (*R*)-**41** (1.6 g, 49%) als gelben Feststoff.

Smp.: 98°C (*tert*-Butylmethylether).

R_f = 0.62 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.66 (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (s, 3H, C-4''), 2.35 (s, 3H, C-2'')*, 2.36 (s, 3H, C-2'')*, 2.38 (s, 3H, OCH_3), 4.48 (d, $^2J_{\text{H-1}''\text{A},\text{H-1}''\text{B}}$ = 5.7 Hz, 1H, H-1''A), 4.78 (d, $^2J_{\text{H-1}''\text{B},\text{H-1}''\text{A}}$ = 5.7 Hz, 1H, H-1''B), 6.95 (m_c, 2H, H-Ar), 7.10–7.13 (m, 3H, H-Ar), 7.17–7.23 (m, 8H, H-Ar), 7.29 (d, 3J = 9.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.52 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.58 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.64 (s, 1H, H-4), 7.66 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.70 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.81–7.83 (m, 2H, H-Ar), 7.88–7.86 (m, 2H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 19.2 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 21.0 (4''- CCH_3), 21.2 (2''- CCH_3)*, 21.5 (2''- CCH_3)*, 26.3 (3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 55.5 (OCH_3), 98.7 (C-1'''), 120.5 (C-Ar), 122.2 (C_{quart} -Ar), 124.1 (C-Ar), 125.3 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 128.2 (2C, C_{quart} -Ar), 128.2 (3C, C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.7 (C_{quart} -Ar), 130.3 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 130.6 (C-Ar), 131.8 (C_{quart} -Ar), 133.0 (C_{quart} -Ar), 133.4 (C_{quart} -Ar), 134.3 (C_{quart} -Ar), 135.0 (C_{quart} -Ar), 135.6 (C_{quart} -Ar), 136.0 (2C, C-Ar), 136.0 (2C, C-Ar), 136.4 (C-Ar), 136.8 (C_{quart} -Ar), 136.8 (C_{quart} -Ar), 137.4 (C_{quart} -Ar), 151.3 (C-2'), 151.7 (C-2).

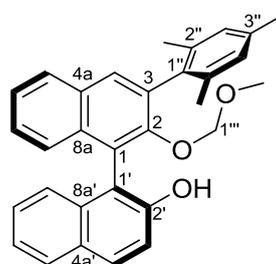
$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = -6.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3526 (w), 3050 (w), 2928 (w), 2855 (w), 1590 (m), 1427 (m), 1242 (m), 997 (s), 810 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{Si}$ [(M-OMe) ⁺]:	ber.	665.3032
	gef.	665.3008

3.2.5 (S)/(R)-3'-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(S)/(R)-42]

(S)-3'-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(S)-42]:



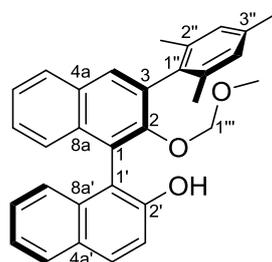
(S)-42

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_3$

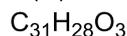
M = 448.56 g/mol

Zu einer Lösung von (*S*)-**41** (2.0 g, 2.9 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (20 mL) wurde TBAF (0.84 mg, 3.2 mmol, 1.1 Äquiv.) gegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die Zugabe von H₂O (20 mL) beendet. Die Mischung wurde mit Et₂O (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung (*S*)-**42** wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

(*R*)-3'-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(*R*)-**42**]:



(*R*)-**42**

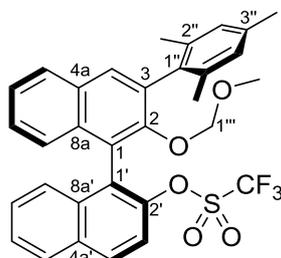


$$M = 448.56 \text{ g/mol}$$

Zu einer Lösung von (*R*)-**41** (1.58 g, 2.30 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (15 mL) wurde TBAF (798 mg, 2.53 mmol, 1.10 Äquiv.) gegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die Zugabe von H₂O (100 mL) beendet. Die Mischung wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung (*R*)-**42** wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

3.2.6 (S)/(R)-3'-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yltriflat [(S)/(R)-43]

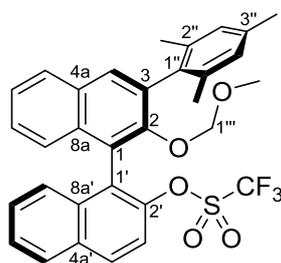
(S)-3'-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yltriflat [(S)-43]:



(S)-43

$C_{32}H_{27}F_3O_5S$
580.62 g/mol

Zu einer Lösung von (S)-42 (65 Gew.-%, 5.55 g, 8.00 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (65 mL) wurde bei 0°C erst Et_3N (3.80 mL, 28.0 mmol, 3.50 Äquiv.) und anschließend Trifluormethansulfonsäureanhydrid (2.83 mL, 16.8 mmol, 2.10 Äquiv.) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem DC-Kontrolle vollen Umsatz zeigte, wurde die Reaktion durch die Zugabe von H_2O (50 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden nacheinander mit H_2O (50 mL) und gesättigter wässriger $NaCl$ -Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (10 × 14 cm, Cyclohexan: *tert*-Butylmethylether = 10:1, 50 mL, #5–10) lieferte die Titelverbindung (S)-43 (3.5 g, 75%, über zwei Stufen) als gelben Feststoff.

(R)-3'-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-(methoxymethoxy)-[1,1'-binaphthalin]-2-yltriflat [(R)-43]:**(R)-43**C₃₂H₂₇F₃O₅S

580.62 g/mol

Zu einer Lösung von (S)-**42** (65 Gew.-%, 1.59 g, 2.30 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (20 mL) wurde bei 0°C erst Et₃N (1.12 mL, 8.05 mmol, 3.50 Äquiv.) und anschließend Trifluormethansulfonsäureanhydrid (813 µmL, 4.83 mmol, 2.10 Äquiv.) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem DC-Kontrolle vollen Umsatz zeigte, wurde die Reaktion durch die Zugabe von H₂O (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (8 × 7 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 40 mL, #5–8) lieferte die Titelverbindung (S)-**43** (528 g, 40%, über zwei Stufen) als gelben Feststoff.

Smp.: 84°C (*tert*-Butylmethylether).

R_f = 0.5 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 2.17 (s, 3H, 2''-CH₃)^{*}, 2.18 (s, 3H, 2''-CH₃)^{*}, 2.19 (s, 3H, OCH₃), 2.34 (s, 3H, 4''-CH₃)^{*}, 4.20 (s, 2H, H-1'''), 6.79 (d, ³J = 5.1 Hz, 2H, H-Ar), 7.15 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.29 (m_c, 1H, H-Ar), 7.40–7.46 (m, 3H, H-Ar), 7.54–7.57 (m, 1H, H-Ar), 7.61 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.80 (s, 1H, H-Ar), 7.88 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, H-Ar), 7.97 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, H-Ar), 8.05 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 20.5 (s, 2''-CH₃)^{*}, 21.1 (s, 2''-CH₃)^{*}, 21.2 (s, 4''-CH₃)^{*}, 55.7 (s, OCH₃), 98.1 (C-1'''), 118.4 (q, ¹J_{C,F} = 320.1 Hz, CF₃), 119.6 (C-Ar), 122.8 (C_{quart}-Ar), 125.4 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 127.1 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 127.7 (C_{quart}-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 130.5 (C-Ar), 131.0 (C_{quart}-Ar).

Ar), 132.4 (C-Ar), 132.5 (C_{quart}-Ar), 133.1 (C_{quart}-Ar), 134.1 (C_{quart}-Ar), 134.4 (C_{quart}-Ar), 135.1 (C_{quart}-Ar), 136.4 (C_{quart}-Ar), 137.3 (C_{quart}-Ar), 137.8 (C_{quart}-Ar), 145.9 (C-2'), 151.8 (C-2).

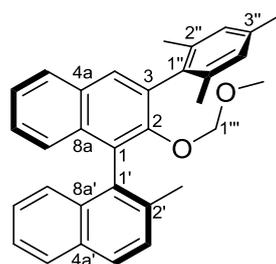
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3518 (w), 2920 (w), 1592 (w), 1495 (w), 1418 (m), 1205 (s), 1137 (m), 1076 (m), 989 (m), 939 (s), 831 (s), 748 (m), 675 (m).

HRMS (APCI) für C₃₁H₂₄F₃O₄S [(M-OMe)⁺]:
ber. 549.1347
gef. 549.1345

Spezifische Rotation für (S)-**43**: $[\alpha]_D^{20}$: +38.8 (c = 0.70, CHCl₃).

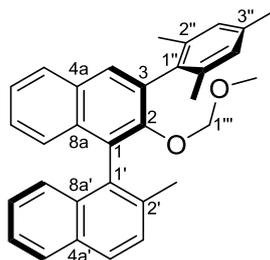
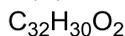
3.2.7 (R)/(S)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-(methoxymethoxy)-2'-methyl-1,1'-binaphthalin [(R)/(S)-**44**]

(R)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-(methoxymethoxy)-2'-methyl-1,1'-binaphthalin [(R)-**44**]:



(R)-**44**
C₃₂H₃₀O₂
M = 446.59 g/mol

Zu einer Lösung von [(S)-**43**] (0.83 g, 1.4 mmol, 1.0 Äquiv.) und NiCl₂(dppe) (75 mg, 0.14 mmol, 10 Mol-%) in THF (11 mL) wurde Methylmagnesiumbromid (3.0M in Et₂O, 1.4 mL, 4.3 mmol, 3.0 Äquiv.) getropft. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 10 min bei Raumtemperatur und anschließend 18 h unter Rückfluss gerührt, bis DC-Kontrolle vollständigen Umsatz zeigte. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 × 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 12 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 50:1, 20 mL, #36–45) lieferte die Titelverbindung (R)-**44** (615 mg, 98%) als gelben Feststoff.

(S)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-(methoxymethoxy)-2'-methyl-1,1'-binaphthalin [(S)-44]:**(S)-44**

$$M = 446.59 \text{ g/mol}$$

Zu einer Lösung von [(*R*)-**43**] (1.01 g, 1.73 mmol, 1.00 Äquiv.) und NiCl₂(dppe) (91.6 mg, 173 μmol, 10.0 Mol-%) in THF (14 mL) wurde bei 0°C Methylmagnesiumbromid (3.00M in Et₂O, 1.73 mL, 5.20 mmol, 3.00 Äquiv.) getropft. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 10 min bei Raumtemperatur und anschließend 3 h unter Rückfluss gerührt, bis DC-Kontrolle vollständigen Umsatz zeigte. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 8 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #28–35) lieferte die Titelverbindung (S)-**44** (683 mg, 88%) als gelber Feststoff.

Smp.: 72°C (*tert*-Butylmethylether).

R_f = 0.45 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether, 50:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.16 (s, 3H, 4''-CH₃)*, 2.22 (s, 6H, 2''-CH₃)*, 2.25 (s, 3H, OCH₃), 2.34 (s, 3H, 2'-CH₃)*, 4.16 (d, ²J_{H-1'''A, H-1'''B} 5.6 Hz, 1H, 1'''A), 4.23 (d, ²J_{H-1'''B, H-1'''A} 5.6 Hz, 1H, 1'''B), 6.97 (s, 2H, H-Ar), 7.12 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.22–7.28 (m, 4H, H-Ar), 7.38–7.44 (m, 2H, H-Ar) 7.74 (s, 1H, H-4), 7.86–7.89 (m, 3H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 20.7 (4''-CH₃)*, 20.9 (2''-CH₃)*, 21.1 (2''-CH₃)*, 21.2 (2'-CH₃)*, 55.7 (OCH₃), 97.9 (C-1'''), 124.9 (C-Ar), 125.2 (C-Ar), 125.9 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.3 (2C, C-Ar), 127.8 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 129.0 (C_{quart}-Ar), 130.7 (C-4), 131.2 (C_{quart}-Ar), 132.2 (C_{quart}-Ar), 132.6 (C_{quart}-Ar), 133.2

($C_{\text{quart-Ar}}$), 133.7 ($C_{\text{quart-Ar}}$), 134.9 ($C_{\text{quart-Ar}}$), 135.6 ($C_{\text{quart-Ar}}$), 135.6 ($C_{\text{quart-Ar}}$), 136.8 ($C_{\text{quart-Ar}}$), 137.0 ($C_{\text{quart-Ar}}$), 137.0 ($C_{\text{quart-Ar}}$), 151.1 (C-2).

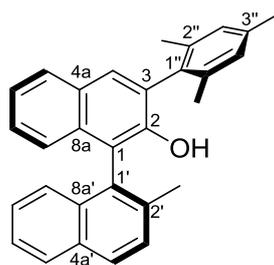
IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3522$ (w), 3047 (w), 2915 (w), 2243 (w), 2108 (w), 2083 (w), 1907 (w), 1610 (w), 1434 (m), 1376 (w), 1151 (m), 987 (s), 905 (m), 810 (m), 729 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}$ [(M-OMe)⁺]:
ber. 415.2062
gef. 415.2052

Spezifische Rotation für (*R*)-**44**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -45.8$ ($c = 0.70$, CHCl_3).

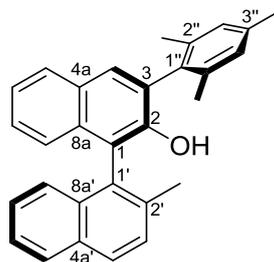
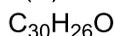
3.2.8 (*R*)/(*S*)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(*R*)/(*S*)-**45**]

(*R*)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(*R*)-**45**]:



(*R*)-**45**
 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}$
 $M = 402.54 \text{ g/mol}$

Zu einer Lösung von [(*R*)-**44**] (1.87 g, 4.20 mmol, 1.00 Äquiv.), CHCl_3 (23 mL) und MeOH (15 mL) wurde konzentrierte wässrige HCl-Lösung (4.6 mL) getropft und die entstandene Reaktionsmischung für 18 h bei 70°C gerührt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (40 mL) gelöst, H_2O (40 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (10 × 14 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 50 mL, #8–20) lieferte die Titelverbindung (*R*)-**45** (1.53 g, 91%) als weißen Feststoff.

(S)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-ol [(S)-45]:**(S)-45**

M = 402.54 g/mol

Zu einer Lösung von [(S)-44] (662 mg, 1.48 mmol, 1.00 Äquiv.), CHCl₃ (9 mL) und MeOH (7 mL) wurde konzentrierte wässrige HCl-Lösung (1.5 mL) getropft und die entstandene Reaktionsmischung für 18 h bei 70°C gerührt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (40 mL) gelöst, H₂O (50 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Filtration über Kieselgel (3 × 6 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 400 mL) lieferte die Titelverbindung (S)-45 (589 mg, 99%) als weißen Feststoff.

Smp.: 108°C (Cyclohexan).

R_f = 0.58 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 5:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.13 (s, 3H, 4"-CH₃)^{*}, 2.16 (s, 3H, 2"-CH₃)^{*}, 2.21 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.36 (s, 3H, 2'-CH₃)^{*}, 4.75 (s_{br}, 1H, OH), 7.02–7.04 (m, 3H, H-Ar), 7.23–7.26 (m, 1H, H-Ar), 7.30 (m_c, 2H, H-Ar), 7.36 (m_c, 1H, H-Ar), 7.41–7.47 (m, 1H, H-Ar), 7.56 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.71 (s, 1H, H-Ar), 7.87 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.93 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 20.3 (s, 4"-CH₃)^{*}, 20.6 (s, 2"-CH₃)^{*}, 20.6 (s, 2'-CH₃)^{*}, 21.3 (s, 2'-CH₃)^{*}, 118.3 (C_{quart}-Ar), 123.7 (C-Ar), 124.8 (C-Ar), 125.4 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.6 (2C, C-Ar), 128.7 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 129.4 (C_{quart}-Ar), 129.4 (C_{quart}-Ar), 129.8 (C-4), 130.2 (C_{quart}-Ar), 132.6 (C_{quart}-Ar), 133.3 (C_{quart}-Ar), 133.4 (C_{quart}-Ar), 133.4 (C_{quart}-Ar), 136.5 (C_{quart}-Ar), 137.2 (C_{quart}-Ar), 137.3 (C_{quart}-Ar), 137.7 (C_{quart}-Ar), 148.8 (C-2).

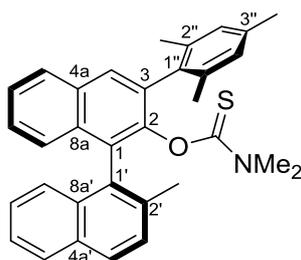
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3471 (m), 3048 (w), 2914 (m), 2854 (w), 1614 (w), 1498 (m), 1425 (m), 1376 (m), 1237 (m), 1193 (m), 1140 (m), 1026 (m), 940 (m), 849 (m), 811 (s), 744 (s), 681 (m).

HRMS (EI) für C ₃₀ H ₂₆ O [M ⁺]:	ber.	402.1984
	gef.	402.1977

Spezifische Rotation für (*R*)-**45**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -61.6 (*c* = 1.25, CHCl₃).

3.2.9 (*R*)/(*S*)-*O*-(3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)dimethylcarbamothioat [(*R*)/(*S*)-**46**]

(*R*)-*O*-(3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)dimethylcarbamothioat [(*R*)-**46**]:

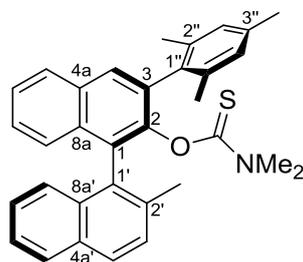


(*R*)-**46**

C₃₃H₃₁NOS

M = 489.68 g/mol

Zu einer Lösung von (*R*)-**45** (564 mg, 1.40 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (7 mL) wurde bei 0°C NaH (60 Gew.-% Dispersion in Mineralöl, 112 mg, 2.80 mmol, 2.00 Äquiv.) gegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, Dimethylthiocarbonylchlorid (433 mg, 3.50 mmol, 2.50 Äquiv.), gelöst in DMF (2 mL), zuge tropft und die erhaltene Mischung für 18 h bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch die Zugabe von wässriger KOH-Lösung (2 Gew.-%, 10 mL) beendet und die entstandene wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 50:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #46–72) lieferte die Titelverbindung (*R*)-**46** (516 mg, 75%) als weißen Feststoff.

(S)-O-(3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)dimethylcarbamothioat[(S)-46]:**(S)-46**C₃₃H₃₁NOS

M = 489.68 g/mol

Zu einer Suspension von NaH (67.5 mg, 2.81 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (4 mL) wurde bei 0°C eine Lösung von (S)-45 (566 mg, 1.41 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (4 mL) gegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, Dimethylthiocarbonylchlorid (435 mg, 3.52 mmol, 2.50 Äquiv.), gelöst in DMF (2 mL), zugegeben und die erhaltene Mischung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von wässriger KOH-Lösung (2 Gew.-%, 20 mL) beendet und die entstandene wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (5 x 12 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 50:1, 20 mL, #47–73) lieferte die Titelverbindung (S)-46 (553 mg, 80%) als weißen Feststoff.

Smp.: 112°C (Cyclohexan).

R_f = 0.23 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether, 5:1).

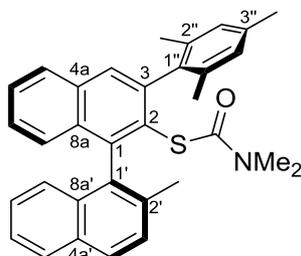
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.04–2.76 (m, 18H, 4''-CH₃, 2''-CH₃, 2'-CH₃, N(CH₃)₂), 6.87–6.97 (m, 2H, H-Ar), 7.08–7.62 (m, 7H, H-Ar), 7.78–7.95 (m, 4H, H-Ar).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3044 (w), 2920 (m), 2847 (w), 1522 (m), 1446 (m), 1389 (m), 1284 (m), 1190 (m), 1136 (s), 849 (m), 810 (m), 743 (m).

HRMS (EI) für C ₃₃ H ₃₂ NOS [(M+H) ⁺]:	ber.	490.2199
	gef.	490.2193

3.2.10 (R)/(S)-S-(3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)dimethylcarbamothioat [(R)/(S)-47]

(R)-S-(3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)dimethylcarbamothioat [(R)-47]:



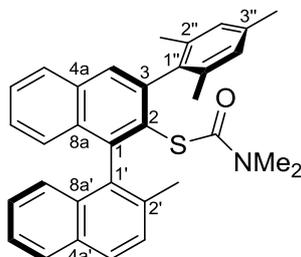
(R)-47

$C_{33}H_{31}NOS$

$M = 489.68 \text{ g/mol}$

Eine Suspension von (R)-46 (433 mg, 0.884 mmol, 1.00 Äquiv.) und Triethylenglykol (5 mL) wurde in einer Mikrowelle für 15 min bei 270°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde H₂O (20 mL) zugegeben und die entstandene wässrige Suspension mit *tert*-Butylmethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (8 × 14 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 20 mL, #27–36) lieferte die Titelverbindung (R)-47 (390 mg, 90%) als weißen Feststoff.

(S)-S-(3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)dimethylcarbamothioat [(S)-47]:



(S)-47

$C_{33}H_{31}NOS$

$M = 489.68 \text{ g/mol}$

Eine Suspension von (*R*)-**46** (207 mg, 400 μ mol, 1.00 Äquiv.) und Triethylenglykol (2 mL) wurde in einer Mikrowelle für 15 min bei 270°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde H₂O (50 mL) zugegeben und die entstandene wässrige Suspension mit *tert*-Butylmethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 x 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 50 mL Vorlauf, 20 mL, #17–42) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**47** (169 mg, 82%) als weißen Feststoff.

Smp.: 94°C (Cyclohexan).

R_f = 0.21 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 2.15–2.16 (m, 6H, 2''-CH₃), 2.21 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.24–2.40 (m, 9H, N(CH₃)₂, 2'-CH₃), 6.97 (s, 2H, H-Ar), 7.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.21–7.31 (m, 3H, H-Ar), 7.36–7.43 (m, 1H, H-Ar), 7.46–7.56 (m, 2H, H-Ar), 7.83 (s, 1H, H-Ar), 7.85–7.95 (m, 3H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): 20.7 (2''-CH₃)*, 21.0 (2''-CH₃)*, 21.1 (4''-CH₃)*, 21.3 (2'-CH₃)*, 36.9 (s_{br}, 2C, N(CH₃)₂), 126.0 (C-Ar), 126.0 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 129.9 (C_{quart}-Ar), 132.0 (C_{quart}-Ar), 132.4 (C_{quart}-Ar), 133.1 (C_{quart}-Ar), 134.1 (C_{quart}-Ar), 135.1 (C_{quart}-Ar), 135.5 (C_{quart}-Ar), 136.7 (C_{quart}-Ar), 137.0 (C_{quart}-Ar), 137.1 (C_{quart}-Ar), 138.1 (C_{quart}-Ar), 143.0 (C_{quart}-Ar), 144.4 (C-2), 165.1 (SCN).

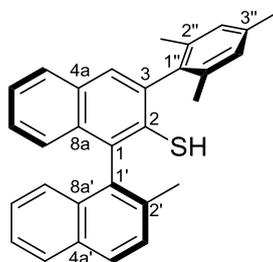
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2917 (m), 2848 (w), 1664 (vs), 1445 (m), 1356 (m), 1257 (m), 1084 (m), 849 (w), 809 (m), 744 (m), 684 (m).

HRMS (EI) für C ₃₃ H ₃₂ NOS [(M+H) ⁺]:	ber.	490.2205
	gef.	490.2192

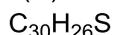
Spezifische Rotation für (*R*)-**47**: [α]_D²⁰: –164.7 (c = 0.95, CHCl₃).

3.2.11 (R)/(S)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalene]-2-thiol [(R)/(S)-37]

(R)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalene]-2-thiol [(R)-37]:



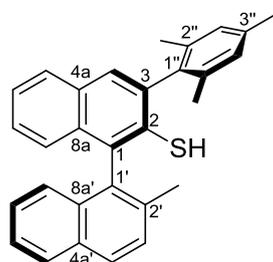
(R)-37



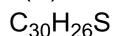
M = 418.60 g/mol

Zu einer Lösung von (R)-47 (1.20 g, 2.45 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (20 mL) wurde bei 0°C LiAlH₄ (136 mg, 3.68 mmol, 1.50 Äquiv.) gegeben und die entstandene Reaktionsmischung für 7 h bei Raumtemperatur gerührt, bis DC-Kontrolle vollständigen Umsatz zeigte. Die Mischung wurde mit Et₂O (10 mL) verdünnt und die Reaktion bei 0°C vorsichtig durch die Zugabe von wässriger HCl-Lösung (2N, 5 mL) beendet. Die erhaltene Suspension wurde mit Et₂O (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung (R)-37 (0.98 g, 96%) wurde als weißer Feststoff erhalten. Der Enantiomerenüberschuss von 98% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase mit Referenz zu einer Mischung der beiden separat synthetisierten Enantiomere bestimmt.

(S)-3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2'-methyl-[1,1'-binaphthalene]-2-thiol [(S)-37]:



(S)-37



M = 418.60 g/mol

Zu einer Lösung von (S)-**47** (150 mg, 306 μmol , 1.00 Äquiv.) in THF (4 mL) wurde bei 0°C LiAlH₄ (17.4 mg, 460 μmol , 1.50 Äquiv.) gegeben und die entstandene Reaktionsmischung für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Da DC-Kontrolle keinen vollständigen Umsatz zeigte, wurde weiteres LiAlH₄ (17.4 mg, 460 μmol , 1.50 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde bei 0°C vorsichtig durch die Zugabe von wässriger HCl-Lösung (2N, 5 mL) beendet. Die erhaltene Suspension wurde mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 x 12 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 20 mL, #6–12) lieferte die Titelverbindung (S)-**37** (61 mg, 48%) als weißen Feststoff. Der Enantiomerenüberschuss von 98% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt mit Referenz zu einer Mischung der beiden separat synthetisierten Enantiomere.

Smp.: 109°C (Cyclohexan).

R_f = 0.65 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 2.11 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.15 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.16 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.38 (s, 3H, 2'-CH₃), 3.10 (s, 1H, SH), 6.99 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.04 (s, 2H, H-Ar), 7.18 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.21–7.34 (m, 2H, H-Ar), 7.38–7.48 (m, 2H, H-Ar), 7.56 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.70 (s, 1H, H-Ar), 7.86 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.93 (m, 2H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 20.0 (4''-CH₃), 20.4 (2''-CH₃), 20.5 (2''-CH₃), 21.4 (2'-CH₃), 125.2 (C-Ar), 125.3 (2C, C-Ar), 125.4 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 129.1 (C-4), 131.8 (C_{quart}-Ar), 132.4 (2C, C_{quart}-Ar), 132.6 (C_{quart}-Ar), 132.9 (C_{quart}-Ar), 133.2 (C_{quart}-Ar), 134.6 (C_{quart}-Ar), 135.3 (C_{quart}-Ar), 136.8 (C_{quart}-Ar), 136.8 (C_{quart}-Ar), 137.2 (C_{quart}-Ar), 137.4 (C-2), 137.8 (C-2').

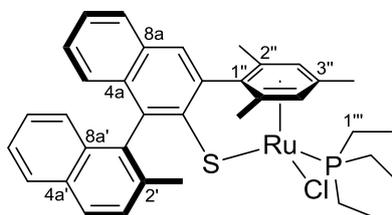
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3049 (w), 2944 (w), 2913 (m), 2853 (w), 2555 (w), 1610 (w), 1438 (m), 1389 (m), 1097 (m), 849 (m), 809 (s), 743 (s).

HRMS (EI) für C ₃₀ H ₂₆ S [M ⁺]:	ber.	418.1755
	gef.	418.0803

Spezifische Rotation (R)-**37**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -69.8 (c = 0.95, CHCl₃).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 99:1, Fließrate 0.7 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 6.9 min [(*S*)-**37**], t_R = 7.6 min [(*R*)-**37**].

3.2.12 Rutheniumchloridkomplex ($R,^{Ru}RS$)-**49**



($R,^{Ru}RS$)-**49**

$C_{36}H_{40}ClPRuS$

672.27 g/mol

Zu einer Lösung von (*R*)-**37** (167 mg, 0.400 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (4 mL) wurde bei 0°C *n*-BuLi (1.58M in Hexanfraktion, 0.280 mL, 0.400 mmol, 1.00 Äquiv.) getropft. Die erhaltene orange Lösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 0°C zu einer Suspension von Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymene)ruthenium(II)] (122 mg, 0.200 mmol, 0.500 Äquiv.) in THF (4 mL) getropft. Die entstandene blaue Suspension wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck, wurde der Rückstand in Toluol (15 mL) aufgenommen und unter Schutzgasatmosphäre filtriert. Zu der erhaltenen blauen Lösung wurde Toluol (6 mL) und Triethylphosphin (10 Gew.-% in *n*Hexan, 708 mg, 0.600 mmol, 1.50 Äquiv.) getropft und die Reaktionsmischung für 3 d bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Kristallisation des Rückstands aus Toluol/*n*-Pentan lieferte das Diastereomergemisch der Titelverbindung ($R,^{Ru}RS$)-**49** (174 mg, 65%) als roten Feststoff.

*Analytische Daten für das Hauptmengendiastereomer ($R,^{Ru}S$)-**49**:*

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ /ppm = 0.83 (dt, $^3J_{H-2''',P} = 14.6$ Hz, $^3J_{H-2''',H-1'''} = 7.6$ Hz, 9H, H-2'''), 1.56–1.69 (m, 3H, H-1'''), 1.72–1.88 (m, 3H, H-1'''), 1.96 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.12 (d, $^3J_{2''-CH_3,P} = 3.0$ Hz, 3H, 2''-CH₃), 2.17 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.21 (s, 3H, 2'-CH₃), 5.27 (s, 1H, H-3''), 5.56 (s, 1H, H-3''), 6.84 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, H-Ar), 7.05 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, H-Ar), 7.09–7.17 (m, 3H, H-Ar), 7.34 (m_c, 1H, H-Ar), 7.55 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, H-Ar), 7.63 (s, 1H, H-Ar), 7.88 (m_c, 3H, H-Ar).

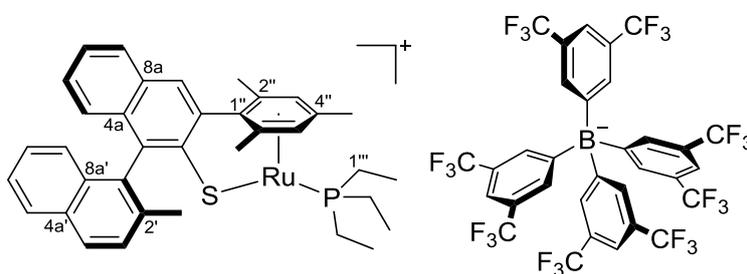
Ausgewählte $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Resonanzsignale:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 8.0 (C-2'''), 17.9 (C-1'''), 18.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18.2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 84.8 (C-3'''), 102.4 (C-3''').

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 21.7.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{PSRu} [(M-\text{Cl})^+]$:	ber.	637.1632
	gef.	637.1636

3.2.13 Axial chiraler Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$



$[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$
 $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{BF}_{24}\text{PRuS}$
 $M = 1500.04 \text{ g/mol}$

Chloridkomplex (R,R')-**49** (67 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ (89 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) wurden in CH_2Cl_2 (8 mL) suspendiert. Die entstandene blaue Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und unter Schutzgasatmosphäre filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde Rutheniumthiolatkomplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (115 mg, 77%) als blauer Feststoff erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.92 (dt, $^3J_{\text{H-2}''',\text{P}} = 17.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-2}''',\text{H-1}'''} = 7.6 \text{ Hz}$, 9H, H-2'''), 1.73–1.86 (m, 6H, H-1'''), 1.93 (s, 3H, 4''- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.01 (s, 3H, 2''- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.09 (s, 3H, 2'- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.39 (s, 3H, 2'- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 4.97 (s, 2H, H-3'''), 7.07 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 1H, H-Ar), 7.20–7.29 (m, 2H, H-Ar), 7.29–7.45 (m, 2H, H-Ar), 7.52 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, H-Ar), 7.56 (s, 4H, H-Ar), 7.71 (m_c, 10H, H-Ar), 7.90–7.97 (m, 2H, H-Ar), 8.10 (d, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, H-Ar), 8.28 (s, 1H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 8.4 (C-2'''), 18.0 (d, $^2J_{\text{C-1}''',\text{P}} = 27.8 \text{ Hz}$, C-1'''), 19.4 (4''- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.3 (2C, 2''- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.4 (2'- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 73.3 (C-3'''), 117.9 (m, C-Ar), 121.7 (C-Ar), 123.9 (C-Ar), 125.5 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 129.2 (m, C-Ar), 129.3 (m, C-Ar), 135.2 (C-Ar), 162.2 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 49.3 \text{ Hz}$, C-Ar).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 23.0$.

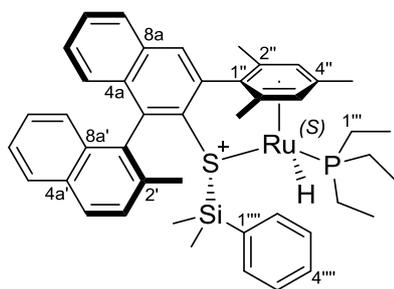
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -6.6$.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{PSRu}^+ [\text{M}-\text{BAR}_4\text{F}_4]^+$

ber. 637.1626

gef. 637.1631

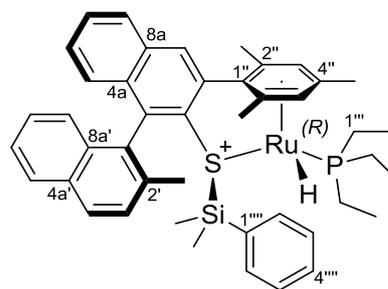
3.2.14 Si–H-Bindungsaktivierung von Hydrosilanen mit Rutheniumkomplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}_4\text{F}_4]^-$



syn-(R, RuS)-**35-15a**⁺

$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{PRuSSi}^+$

$M = 773.09 \text{ g/mol}$



syn-(R, RuR)-**35-15a**⁺

$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{PRuSSi}^+$

$M = 773.09 \text{ g/mol}$

Zu einer Lösung von $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAR}_4\text{F}_4]^-$ (15 mg, 10 μmol , 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.6 mL) wurde Me_2PhSiH (**15a**, 3.1 μL , 20 μmol , 2.0 Äquiv.) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Die Untersuchung der Probe zeigte die Bildung der Hydrosilanaddukte $[\text{syn}-(R, \text{RuS})\text{-35-15a}]^+$ und $[\text{syn}-(R, \text{RuR})\text{-35-15a}]^+$ zusammen mit dem Überschuss an Hydrosilan **15a** und den Nebenprodukten $[\text{Et}_3\text{POSiMe}_2\text{Ph}]^+[\text{BAR}_4\text{F}_4]^-$ und $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$. Das Diastereomerenverhältnis von 70:30 wurde durch den Vergleich der Integrale geeigneter Resonanzsignale bestimmt.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Hauptmengendiastereomers:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 250 K): $\delta/\text{ppm} = -8.20$ (d, $^2J_{\text{RuH,P}} = 49.0 \text{ Hz}$, 1H, RuH), 0.77 (m, 9H, H-2'''), 1.17–1.28 (m, 3H, H-1'''), 1.37–1.50 (m, 3H, H-1'''), 1.84 (s, 3H, 4''-CH₃), 1.91 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.17 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.25 (s, 3H, 2'-CH₃), 5.39 (s, 1H, H-3'), 6.15 (s, 1H, H-5').

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR (500/126 MHz, CD_2Cl_2 , 250 K): $\delta/\text{ppm} = 0.77/7.0$ (3C, H-2''''/C-2''''), 1.17–1.28/19.1 3C, H-1''''/C-1''''), 1.84/19.0 (4''-CH₃/4''-CH₃), 1.91/18.9 (2''-CH₃/2''-CH₃), 2.17/20.9 (2''-CH₃/2''-CH₃), 2.25/19.4 (2'-CH₃/2'-CH₃), 5.39/93.7 (C-3'), 6.15/92.0 (C-5').

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 250 K): $\delta/\text{ppm} = 40.7$.

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , 250 K, optimiert auf $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.31/29.2$ ($\text{SiCH}_3/\text{SiCH}_3$).

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Mindermengendiastereomers:

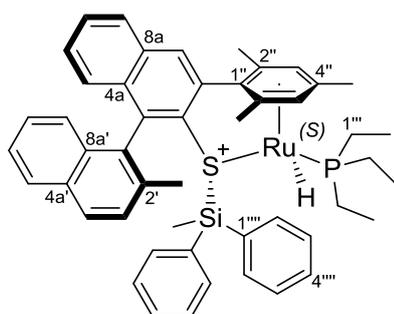
^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 250 K): $\delta/\text{ppm} = -8.25$ (d, $^2J_{\text{RuH,P}} = 49.1$ Hz, 1H, RuH), 1.87 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.06 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.10 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.14 (s, 3H, 2'-CH₃), 5.31 (s, 1H, H-3'), 6.22 (s, 1H, H-5').

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR (500/126 MHz, CD_2Cl_2 , 250 K): $\delta/\text{ppm} = 2.06/22.4$ (2''-CH₃/2''-CH₃), 2.10/19.9 (2''-CH₃/2''-CH₃), 5.31/92.3 (H-3'/C-3'), 6.22/94.0 (H-5'/C-5').

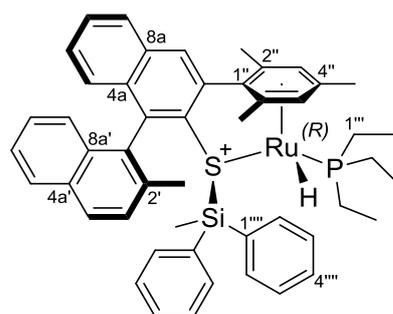
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 250 K): $\delta/\text{ppm} = 41.5$.

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , 250 K, optimiert auf $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.44/25.9$ ($\text{SiCH}_3/\text{SiCH}_3$).

3.2.15 Si-H-Bindungsaktivierung von Hydrosilanen mit Rutheniumkomplex $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$



$\text{syn}-(R,^{\text{Ru}}\text{S})\text{-35}\cdot\mathbf{15b}^+$
 $\text{C}_{49}\text{H}_{54}\text{PRuSSi}^+$
 $M = 835.16$ g/mol



$\text{syn}-(R,^{\text{Ru}}\text{R})\text{-35}\cdot\mathbf{15b}^+$
 $\text{C}_{49}\text{H}_{54}\text{PRuSSi}^+$
 $M = 835.16$ g/mol

Zu einer Lösung von $[(R)\text{-35}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (15 mg, 10 μmol , 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.6 mL) wurde MePh_2SiH (**15b**, 4.0 μL , 20 μmol , 2.0 Äquiv.) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Die Untersuchung der Probe zeigte die Bildung der Hydrosilanaddukte $[\text{syn}-(R,^{\text{Ru}}\text{S})\text{-35}\cdot\mathbf{15b}]^+$ und $[\text{syn}-(R,^{\text{Ru}}\text{R})\text{-35}\cdot\mathbf{15b}]^+$ zusammen mit dem Überschuss an Hydrosilan **15b** und den Nebenprodukten $[\text{Et}_3\text{POSiMePh}_2]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und

(MePh₂Si)₂O. Das Diastereomerenverhältnis von 70:30 wurde durch den Vergleich der Integrale geeigneter Resonanzsignale bestimmt.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Hauptmengendiastereomers:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 250 K): δ/ppm = -8.17 (d, ²J_{RuH,P} = 48.7 Hz, 1H, RuH), 0.48–0.71 (m, 9H, H-2'''), 0.92–1.27 (m, 3H, H-1'''), 1.36–1.51 (m, 3H, H-1'''), 1.79 (s, 3H, 4''-CH₃), 1.86 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.15 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.54 (s, 3H, 2'-CH₃), 5.51 (s, 1H, H-3'), 6.05 (s, 1H, H-5').

¹H/¹³C-HMQC-NMR (500/126 MHz, CD₂Cl₂, 250 K): δ/ppm = 0.48–0.71/6.9 (3C, H-2'''/C-2'''), 0.92–1.27/19.1 (3C, H-1'''/C-1'''), 1.79/19.1 (4''-CH₃/4''-CH₃), 1.86/19.0 (2''-CH₃/2''-CH₃), 2.15/20.9 (2''-CH₃/2''-CH₃), 2.54/19.6 (2'-CH₃/2'-CH₃), 5.51/96.1 (H-3'/C-3'), 6.05/89.7 (H-5'/C-5').

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 250 K): δ/ppm = 40.5.

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, 250 K, optimiert auf J = 7 Hz): δ/ppm = 0.68/18.7 (SiCH₃/SiCH₃).

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Mindermengendiastereomers:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 250 K): δ/ppm = -8.21 (d, ²J_{RuH,P} = 49.3 Hz, 1H, RuH), 1.91 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.04 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.44 (s, 3H, 2'-CH₃), 5.46 (s, 1H, H-3'), 6.07 (s, 1H, H-5').

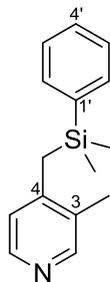
¹H/¹³C-HMQC-NMR (500/126 MHz, CD₂Cl₂, 250 K): δ/ppm = 1.91/22.2 (4''-CH₃/4''-CH₃), 2.04/19.1 (2''-CH₃/2''-CH₃), 2.44/19.4 (2'-CH₃/2'-CH₃), 5.46/94.6 (H-3'/C-3').

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 250 K): δ/ppm = 40.5.

¹H/²⁹Si HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, 250 K, optimiert auf J = 7 Hz): δ/ppm = 0.86/10.8 (SiCH₃/SiCH₃).

3.3 Experimente zur enantioselektiven 1,4-Reduktion von Pyridinen

3.3.1 4-((Diethyl(phenyl)silyl)methyl)-3-methylpyridin (**51**)

**51**C₁₅H₁₉NSi

M = 241.41 g/mol

In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Me₂PhSiH (**15a**, 34 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und [**27a**]⁺[BAR^F₄]⁻ (3.5 mg, 2.5 μmol, 1.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox 3,4-Lutidin (**29e**, 29 μL, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 80°C gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4, 1 mL) beendet. Die entstandene Lösung wurde über Celite[®], bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4, 1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde die Titelverbindung **51** (7 mg, 12%) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.07 (s, 6H, Si-(CH₃)₂), 1.64 (s, 3H, 3-CH₃), 1.96 (s, 2H, 4-CH₂), 6.48 (d, ³J_{H-5,H-6} = 5.0 Hz, 1H, H-5), 7.20–7.26 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.47–7.65 (m, 2H, H-3'), 7.33–7.35 (m, 2H, H-2, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = -3.3 (2C, Si(CH₃)₂), 16.5 (3-CH₃), 23.3 (4-CH₂), 123.7 (C-5), 129.7 (2C, C-2')*, 130.5 (C-3), 133.4 (C-4')*, 133.9 (2C, C-3'), 137.8 (C-1'), 147.2 (C-4) 147.5 (C-6), 151.3 (C-2).

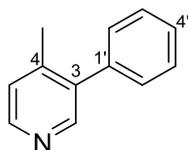
3.3.2 3-Brom-1-(dimethyl(phenyl)silyl)-4-methyl-1,4-dihydropyridin (**30g**)**30g**C₁₄H₁₈BrNSi

M = 308.29 g/mol

In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Me₂PhSiH (**15a**, 41 mg, 0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) und [(*R*)-**35**]⁺[BARF₄]⁻ (3.7 mg, 2.5 μmol, 1.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox 3-Brom-4-methylpyridin (**29g**, 27 μL, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in der Glovebox in *n*-Pentan gelöst. Die entstandene Lösung wurde über Celite[®], bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit *n*-Pentan (1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Hochvakuum wurde die Titelverbindung **30g** in einer komplexen Mischung erhalten. Eine Aufreinigung des Produktes war nicht möglich. Der Enantiomerenüberschuss von 11% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.46 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1.19 (d, ³J_{4-CH₃,H-4} = 6.6 Hz, 3H, 4-CH₃), 3.28–3.36 (m_c, 1H, H-4), 4.48 (dd, ³J_{H-5,H-6} = 7.9 Hz, ³J_{H-5,H-4} = 3.9 Hz, 1H, H-5), 5.91 (m_c, 1H, H-6), 6.25 (m_c, 1H, H-2), 7.37–7.43 (m, 2H, H-3'), 7.49–7.58 (m, 3H, H-2', H-4').

HPLC (Daicel Chiralcel IB, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 100:0, Fließrate 0.7 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 11°C): *t*_R = 7.4 min [*Haupt-30g*], *t*_R = 8.2 min [*Minder-30g*].

3.3.3 4-Methyl-3-phenylpyridin (**29i**)**29i**C₁₂H₁₁N

M = 169.23 g/mol

Dargestellt aus 3-Brom-4-methylpyridin (**29g**, 0.13 mL, 0.20 g, 1.2 mmol, 1.0 Äquiv.) und Phenylboronsäure (0.17 g, 1.4 mmol, 1.2 Äquiv.) gemäß **AAV 1**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 20 mL, #45–50) die Titelverbindung **29i** (0.2 g, 99%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.13 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

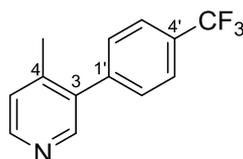
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.29 (s, 3H, 4-CH₃), 7.19 (d, ³J_{H-5,H-6} = 5.2 Hz, 1H, H-5), 7.33 (m_c, 2H, H-2')*, 7.37–7.42 (m, 1H, H-4'), 7.43–7.48 (m, 2H, H-3')*, 8.42–8.48 (m, 2H, H-2, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 20.0 (4-CH₃), 125.3 (C-5), 127.7 (C-4'), 128.6 (2C, C-2')*, 129.4 (2C, C-3')*, 137.9 (C-3)**, 138.1 (C-1)**, 144.6 (C-4), 148.4 (C-6), 150.1 (C-2).

HRMS (APCI) für C ₁₂ H ₁₂ N [(M+H) ⁺]:	ber.	170.0970
	gef.	170.0965

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[164]

3.3.4 4-Methyl-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)pyridin (**29j**)



29j

C₁₃H₁₀F₃N

M = 237.23 g/mol

Dargestellt aus 3-Brom-4-methylpyridin (**29g**, 0.13 mL, 0.20 g, 1.2 mmol, 1.0 Äquiv.) und (4-(Trifluormethyl)phenyl)boronsäure (0.26 g, 1.4 mmol, 1.2 Äquiv.) gemäß **AAV 1**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 20 mL, #48–66) die Titelverbindung **29j** (0.28 g, 99%) als weißen Feststoff.

^[164] M. Ye, G.-L. Gao, A. J. F. Edmunds, P. A. Worthington, J. A. Morris, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19090–19093.

$R_f = 0.03$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

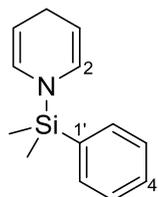
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 2.29 (s, 3H, 4-CH₃), 7.22 (d, ³J_{H-5,H-6} = 5.1 Hz, 1H, H-5), 7.45 (d, ³J_{H-2',H-3'} = 7.8 Hz, 2H, H-2'), 7.72 (d, ³J_{H-3',H-2'} = 7.8 Hz, 2H, H-3'), 8.43 (s, 1H, H-2), 8.49 (d, ³J_{H-6,H-5} = 5.1 Hz, 1H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 19.9 (4-CH₃), 125.5 (C-5), 125.6 (q, ³J_{CF,C-3'} = 3.6 Hz, 2C, C-3'), 129.8 (2C, C-2'), 136.6 (C-3), 141.8 (C-1'), 144.6 (C-4), 149.1 (C-6), 149.8 (C-2).

Die Resonanzen für C-4' und CF₃ wurden nicht detektiert.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[165]

3.3.5 1-(Dimethyl(phenyl)silyl)-1,4-dihydropyridin (**30a**)



30a

C₁₃H₁₇NSi

M = 215.37 g/mol

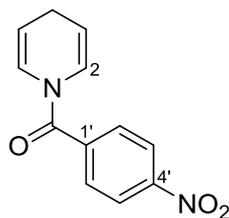
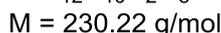
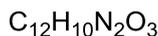
In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Me₂PhSiH (**15a**, 39 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äquiv.) und [**27a**]⁺[BARF₄]⁻ (3.6 mg, 2.5 μmol, 1.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox Pyridin (**29a**, 20 μL, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4, 1 mL) beendet. Die entstandene Lösung wurde über Celite®, bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4, 1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde die Titelverbindung **30a** (50 mg, 92%) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 0.15 (s, 6H, Si-(CH₃)₂), 3.00 (m_c, 2H, H-4), 4.45 (m_c, 2H, H-3), 5.87 (m_c, 2H, H-2), 7.10–7.19 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.38–7.46 (m, 2H, H-3').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[66]

^[165] D. Martinez-Solorio, B. Melillo, L. Sanchez, Y. Liang, E. Lam, K. N. Houk, A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1836–1839.

3.3.6 (4-Nitrophenyl)(pyridin-1(4H)-yl)methanon (**57a**)

**57a**

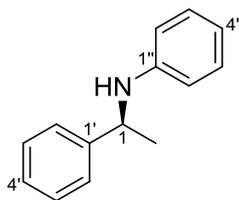
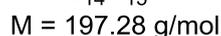
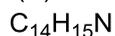
Zu 1-(Dimethyl(phenyl)silyl)-1,4-dihydropyridin (**30a**, 54 mg, 0.25 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde eine Lösung von 4-Nitrobenzoylchlorid (51 mg, 0.28 mmol, 1.1 Äquiv.) in C_6D_6 (0.5 mL) getropft. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 30 min bei 80°C gerührt. Anschließend wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung in *tert*-Butylmethylether (2 mL) gelöst und über Celite®, bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 10 mL, #8–20) die Titelverbindung **57a** (9 mg, 16%) als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 2.92$ (m_c , 2H, H-4), 4.91 (s_{br} , 1H, H-3)*, 5.27 (s_{br} , 1H, H-3)*, 6.28 (s_{br} , 1H, H-2)*, 7.22 (s_{br} , 1H, H-6)*, 7.67 (m_c , 2H, H-2'), 8.28 (m_c , 2H, H-3').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 23.7$ (C-4), 108.2 (C-3)*, 111.0 (C-3)*, 123.3 (C-2)**, 124.2 (2C, C-3'), 125.6 (C-2)**, 129.5 (2C, C-2'), 140.8 (C-1'), 149.4 (C-4'), 164.9 (NCO).

3.4 Enantioselektive Reduktion von Iminen und Ketonen

3.4.1 (S)-(+)-*N*-(1-Phenylethyl)anilin [(S)-**59a**]

**(S)-59a**

Unter Verwendung von Me₂PhSiH (15a):

Dargestellt aus (*E/Z*)-*N*,1-Diphenylethan-1-imin (**58a**, 20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 17 µL, 0.11 mmol, 1.1 Äquiv.) mit [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ (1.5 mg, 1.0 µmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 2**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 8 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 99:1, 10 mL, #17–22) die Titelverbindung **59a** (21 mg, 99%). Der Enantiomerenüberschuss von 41% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

Unter Verwendung von MePh₂SiH (15b):

Dargestellt aus (*E/Z*)-*N*,1-Diphenylethan-1-imin (**58a**, 20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und MePh₂SiH (**15b**, 22 µL, 0.11 mmol, 1.1 Äquiv.) mit [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ (1.5 mg, 1.0 µmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 2**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 8 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 99:1, 10 mL, #16–23) die Titelverbindung **59a** (22 mg, 99%). Der Enantiomerenüberschuss von 40% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

R_f = 0.70 (Cyclohexan: Ethylacetat = 4:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.55 (d, ³J_{H-2,H-1} = 6.7 Hz, 3H, H-2), 4.49 (q, ³J_{H-1,H-2} = 6.7 Hz, 1H, H-1), 6.56 (d, ³J_{H-2',H-3'} = 7.8 Hz, 2H, H-2''), 6.68 (t, ³J_{H-4',H-3'} = 7.3 Hz, 1H, H-4''), 7.10 (m_c, 2H, H-3''), 7.20–7.25 (m, 1H, H-4'), 7.32 (m_c, 2H, H-3'), 7.36–7.40 (m, 2H, H-2').

Die Resonanz des NH-Protons wurde nicht detektiert.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 24.9 (C-2), 54.0 (C-1), 113.8 (2C, C-2''), 117.7 (C-4''), 126.1 (2C, C-2'), 127.1 (C-4'), 128.8 (2C, C-3'), 129.2 (2C, C-3''), 145.0 (C-1'), 147.0 (C-1'').

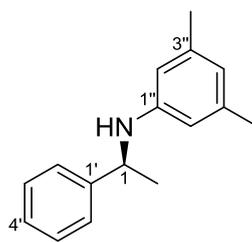
HRMS (APCI) für C ₁₄ H ₁₆ N [(M+H) ⁺]:	ber.	198.1277
	gef.	198.1276

Spezifische Rotation: [α]_D²⁰: +26.7 (c = 0.012, CHCl₃).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 90:10, Fließrate 0.7 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 12.4 min [(*R*)-**59a**], t_R = 15.3 min [(*S*)-**59a**].

Die Absolutkonfiguration wurde durch den Vergleich des Vorzeichens der spezifischen Rotation mit Literaturdaten bestimmt.^[166] Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[166]

3.4.2 (S)-(-)-3,5-Dimethyl-*N*-(1-phenylethyl)anilin [(*S*)-**59b**]



(*S*)-**59b**

C₁₆H₁₉N

M = 225.34 g/mol

Dargestellt aus (*E/Z*)-*N*-(3,5-Dimethylphenyl)-1-phenylethan-1-imin (**58b**, 23 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 17 μ L, 0.11 mmol, 1.1 Äquiv.) mit [(*R*)-**35**]⁺[BAr₄F₄]⁻ (1.5 mg, 1.0 μ mol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 2**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 \times 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 99:1, 10 mL, #19–24) die Titelverbindung (*S*)-**59b** (24 mg, 99%). Der Enantiomerenüberschuss von 30% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

R_f = 0.19 (Cyclohexan: Ethylacetat = 99:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.52 (d, ³J_{H-2,H-1} = 6.7 Hz, 3H, H-2), 2.18 (s, 6H, 3''-CH₃), 4.07 (s_{br}, 1H, NH), 4.50 (q, ³J_{H-1,H-2} = 6.7 Hz, 1H, H-1), 6.20 (s, 2H, H-2''), 6.34 (s, 1H, H-4''), 7.21–7.26 (m, 1H, H-4'), 7.30–7.36 (m, 2H, H-3'), 7.37–7.41 (m, 2H, H-2').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 21.6 (2C, 3''-CH₃), 24.9 (C-2), 53.6 (C-1), 111.5 (2C, C-2''), 119.6 (C-4''), 126.0 (2C, C-2'), 126.9 (C-4'), 128.7 (2C, C-3'), 138.9 (2C, C-3''), 145.4 (C-1'), 147.3 (C-1'').

^[166] S.-F. Zhu, J.-B. Xie, Y.-Z. Zhang, S. Li, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12886–12891.

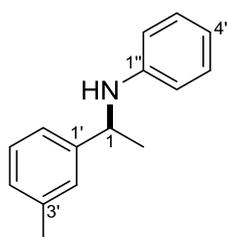
HRMS (APCI) für C ₁₆ H ₂₀ N [(M+H) ⁺]:	ber.	226.1596
	gef.	226.1589

Spezifische Rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -5.7 ($c = 0.015$, CHCl₃).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 90:10, Fließrate 0.7 mL/min, $\lambda = 254$ nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{\text{R}} = 9.2$ min [(*R*)-**59b**], $t_{\text{R}} = 10.3$ min [(*S*)-**59b**].

Die Absolutkonfiguration wurde durch den Vergleich des Vorzeichens der spezifischen Rotation mit Literaturdaten bestimmt.^[167] Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[159]

3.4.3 (+)-*N*-(1-(*m*-Tolyl)ethyl)anilin [(+)-**59c**]



(+)-**59c**
C₁₅H₁₇N
211.31 g/mol

Dargestellt aus (*E/Z*)-*N*-Phenyl-1-(*m*-tolyl)ethan-1-imin (**58c**, 23 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 19 μ L, 0.12 mmol, 1.1 Äquiv.) mit [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ (1.7 mg, 1.0 μ mol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 2**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 \times 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 99:1, 50 mL Vorlauf, 10 mL, #6–12) die Titelverbindung (*S*)-**59c** (22 mg, 95%). Der Enantiomerenüberschuss von 28% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.53 (d, ³J_{H-2,H-1} = 6.8 Hz, 3H, H-2), 2.35 (s, 3H, 3'-CH₃), 4.46 (q, ³J_{H-1,H-2} = 6.8 Hz, 1H, H-1), 6.56 (s, ³J_{H-2'',H-3''} = 8.3 Hz, 2H, H-2''), 6.68 (m_c, 1H, H-4''), 7.05 (d, ³J_{H-4',H-5'} = 7.3 Hz, 1H, H-4'), 7.11 (m_c, 2H, H-3''), 7.16–7.24 (m, 3H, H-2', H-5', H-6'). Die Resonanz des NH-Protons wurde nicht detektiert.

^[167] A. V. Malkov, M. Figlus, S. Stoncius, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1315–1325.

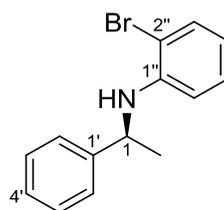
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 21.7$ (3'- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.9 (C-2), 54.0 (C-1), 113.8 (2C, C-2''), 117.7 (C-4''), 123.1 (C-2')*, 126.7 (C-5')*, 127.9 (C-4'), 128.7 (C-6')*, 129.2 (2C, C-3''), 138.3 (C-3'), 145.0 (C-1'), 147.0 (C-1'').

HRMS (APCI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}$ [(M+H)⁺]:
ber. 212.1439
gef. 212.1434

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 90:10, Fließrate 0.6 mL/min, $\lambda = 254$ nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{\text{R}} = 12.4$ min [(+)-**59c**], $t_{\text{R}} = 14.8$ min [(-)-**59c**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[168]

3.4.4 (R)-2-Brom-N-(1-phenylethyl)anilin [(S)-**59f**]



(S)-**59f**
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrN}$
M = 276.18 g/mol

Dargestellt aus (*E/Z*)-*N*-(2-Bromphenyl)-1-phenylethan-1-imin (**58f**, 27 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 17 μL , 0.11 mmol, 1.1 Äquiv.) mit [(*R*)-**35**]⁺[BARF_4]⁻ (1.5 mg, 1.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 2**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 99:1, 50 mL Vorlauf, 10 mL, #7–12) die Titelverbindung (*R*)-**59f** (28 mg, 99%). Der Enantiomerenüberschuss von 45% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

$R_f = 0.12$ (Cyclohexan: Ethylacetat = 99:1).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.44$ (d, $^3J_{\text{H-2,H-1}} = 6.7$ Hz, 3H, H-2), 4.23 (s_{br}, 1H, NH), 4.38 (q, $^3J_{\text{H-1,H-2}} = 6.7$ Hz, 1H, H-1), 6.33 (m_c, 1H, H-5''), 6.61 (m_c, 1H, H-3''), 6.68 (m_c, 1H, H-4''), 6.84 (m_c, 1H, H-6''), 7.14–7.20 (m, 1H, H-4'), 7.22–7.30 (m, 4H, H-2', H-3').

^[168] Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6810–6813.

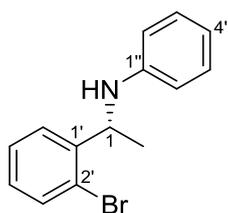
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 24.8 (C-2), 53.6 (C-1), 111.5 (C-2''), 112.1 (C-5''), 116.3 (C-3''), 120.4 (C-4''), 125.9 (2C, C-2'), 127.3 (C-4'), 128.9 (2C, C-3'), 130.5 (C-6''), 144.4 (C-1'), 148.4 (C-1'').

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BrN}$ [(M+H) $^+$]:
ber. 276.0388
gef. 276.0384

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 90:10, Fließrate 0.6 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_{R} = 16.4 min [(*S*)-**59f**], t_{R} = 21.5 min [(*R*)-**59f**].

Die Absolutkonfiguration wurde durch den Vergleich der HPLC-Retentionszeiten mit Literaturdaten bestimmt. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[169]

3.4.5 (*R*)-*N*-(1-(2-Bromphenyl)ethyl)anilin [(*R*)-**59g**]



(*R*)-**59g**
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrN}$
 $M = 276.18 \text{ g/mol}$

Dargestellt aus (*E/Z*)-1-(2-Bromphenyl)-*N*-phenylethan-1-imin (**58g**, 27 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 17 μL , 0.11 mmol, 1.1 Äquiv.) mit [(*R*)-**35**] $^+$ [BAR^{F_4}] $^-$ (1.5 mg, 1.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 1**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 \times 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 99:1, 50 mL Vorlauf, 10 mL, #6–13) die Titelverbindung (*R*)-**59g** (19 mg, 70%). Der Enantiomerenüberschuss von 48% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

$R_f = 0.16$ (Cyclohexan: Ethylacetat = 99:1).

^[169] F. M. Rivas, U. Riaz, A. Giessert, J. A. Smulik, S. T. Diver, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2673–2676.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.52$ (d, $^3J_{\text{H-2,H-1}} = 6.7$ Hz, 3H, H-2), 4.75 (s_{br}, 1H, NH), 4.86 (q, $^3J_{\text{H-1,H-2}} = 6.7$ Hz, 1H, H-1), 6.49 (d, $^3J_{\text{H-2'',H-3''}} = 7.7$ Hz, 2H, H-2''), 6.68 (m_c, 1H, H-4''), 7.06–7.13 (m, 3H, H-4', H-3'), 7.24 (m_c, 1H, H-3'), 7.49 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, H-5'), 7.55 (d, $^3J_{\text{H-6'',H-5''}} = 8.0$ Hz, 1H, H-6').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 23.1$ (C-2), 53.3 (C-1), 113.8 (2C, C-2''), 118.1 (C-4''), 122.9 (C-2'), 127.2 (C-5'), 128.2 (C-3'), 128.6 (C-4''), 129.3 (2C, C-3''), 133.1 (C-6'), 143.3 (C-1'), 146.3 (C-1'').

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BrN}$ [(M+H)⁺]:

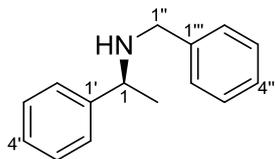
ber.	276.0388
gef.	276.0389

Spezifische Rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +20.2 ($c = 0.012$, CHCl_3).

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 95:5, Fließrate 0.6 mL/min, $\lambda = 254$ nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{\text{R}} = 13.7$ min [(*R*)-**59g**], $t_{\text{R}} = 16.7$ min [(*S*)-**59ag**].

Die Absolutkonfiguration wurde durch den Vergleich der HPLC-Retentionszeiten mit Literaturdaten bestimmt.^[170] Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[107]

^[170] A. Chelouan, R. Recio, L. G. Borrego, E. Álvarez, N. Khiar, I. Fernández, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3258–3261.

3.4.6 (S)-(-)-*N*-Benzyl-1-phenylethan-1-amin [(S)-59h]

(S)-59h

C₁₅H₁₇N

M = 211.31 g/mol

Dargestellt aus (*E/Z*)-*N*-Benzyl-1-phenylethan-1-imin (**58h**, 23 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 17 µL, 0.11 mmol, 1.1 Äquiv.) mit [(*R*)-**35**]⁺[BAr^F₄]⁻ (1.5 mg, 1.0 µmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 2**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 4:1, 50 mL Vorlauf, 10 mL, 50 mL Vorlauf, #5–12) die Titelverbindung (S)-**59h** (13 mg, 56%). Der Enantiomerenüberschuss von 17% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

R_f = 0.23 (Cyclohexan: Ethylacetat, 4:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.35 (d, ³J_{H-2,H-1} = 6.6 Hz, 3H, H-2), 1.82 (s_{br}, 1H, NH), 3.58 (d, ²J_{1''A,1''B} = 13.2 Hz, 1H, H-1''A), 3.64 (d, ²J_{1''B,1''A} = 13.2 Hz, 1H, H-1''B), 3.82 (q, ³J_{H-1,H-2} = 6.6 Hz, 1H, H-1), 7.22–7.42 (m, 10H, H-2', H-3', H-4', H-2'', H-3'', H-4'').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 24.7 (C-2), 51.9 (C-1'), 58.0 (C-1), 127.2 (3C, C-2', C-4')*, 127.3 (C-4'')*, 128.5 (2C, C-3')*, 128.7 (2C, C-2'')*, 128.8 (2C, C-3'')*, 141.3 (C-1'''), 146.2 (C-1').

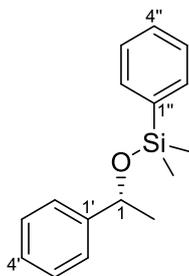
HRMS (APCI) für C ₁₅ H ₁₈ N [(M+H) ⁺]:	ber.	212.1439
	gef.	212.1430

Spezifische Rotation: [α]_D²⁰: -14.0 (c = 0.007, CHCl₃).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 90:10, Fließrate 0.75 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 11.5 min [(*R*)-**59h**], t_R = 13.2 min [(S)-**59h**].

Die Absolutkonfiguration wurde durch den Vergleich des Vorzeichens der spezifischen Rotation mit Literaturdaten bestimmt.^[171] Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[107]

3.4.7 (R)-Dimethyl(phenyl)(1-phenylethoxy)silan [(R)-60]



(R)-60

$C_{16}H_{20}OSi$

M = 256.42 g/mol

In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Acetophenon (**5a**, 20 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.) und [(R)-**35**]⁺[BARF₄]⁻ (2.5 mg, 1.7 μmol, 1.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und Me₂PhSiH (**15a**, 28 μL, 0.18 mmol, 1.1 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4, 1 mL) beendet. Die entstandene Lösung wurde über Celite[®], bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4, 1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde die Titelverbindung **60** (41 mg, 99%) als gelbes Öl erhalten. Der Enantiomerenüberschuss von 14% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.30 (s, 3H, Si(CH₃)₂), 0.35 (s, 3H, Si(CH₃)₂), 1.42 (d, ³J_{H-2,H-1} = 6.2 Hz, 3H, H-2), 4.86 (q, ³J_{H-1,H-2} = 6.3 Hz, 1H, H-1), 7.20–7.26 (m, 1H, H-4'), 7.29–7.33 (m, 4H, H-2', H-3'), 7.34–7.41 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.52–7.59 (m, 2H, H-2'').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -1.2 (Si(CH₃)₂), -0.7 (Si(CH₃)₂), 27.0 (C-2), 71.2 (C-1), 125.6 (2C, C-2')*, 127.0 (C-4'), 127.9 (2C, C-3''), 128.3 (2C, C-3')*, 129.7 (C-4''), 133.7 (2C, C-2''), 138.3 (C-1''), 146.4 (C-1').

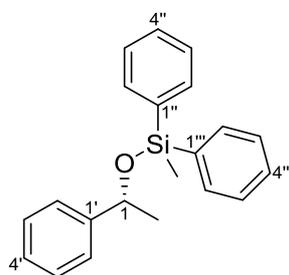
^[171] G.-J. Kang, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, J. P. Kutney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1466–1467.

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -3.8$.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O} = 60:40$, Fließrate 0.3 mL/min, $\lambda = 254$ nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{\text{R}} = 35.9$ min [(*S*)-**60**], $t_{\text{R}} = 38.1$ min [(*R*)-**60**].

Die Absolutkonfiguration wurde durch den Vergleich der HPLC-Retentionszeiten mit Literaturdaten bestimmt. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[105]

3.3.8 (*R*)-Methyldiphenyl(1-phenylethoxy)silan [(*R*)-**61**]



(*R*)-**61**

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OSi}$

$M = 318.49$ g/mol

In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Acetophenon (**5a**, 20 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.) und [(*R*)-**35**]⁺[BARF_4]⁻ (2.5 mg, 1.7 μmol , 1.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und MePh_2SiH (**15b**, 37 μL , 0.18 mmol, 1.1 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4, 1 mL) beendet. Die entstandene Lösung wurde über Celite[®], bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4, 1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde die Titelverbindung **61** (39 mg, 74%) als gelbes Öl erhalten. Der Enantiomerenüberschuss von 12% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.55$ (s, 3H, SiCH_3), 1.46 (d, $^3J_{\text{H-2,H-1}} = 6.4$ Hz, 3H, H-2), 4.45 (q, $^3J_{\text{H-1,H-2}} = 6.3$ Hz, 1H, H-1), 7.21–7.26 (m, 1H, H-4'), 7.28–7.44 (m, 10H, H-2', H-3', H-3'', H-4'', H-3''', H-4'''), 7.28–7.44 (m, 4H, H-2'', H-2''').

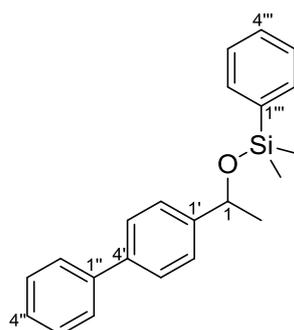
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -2.3$ ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 27.1 (C-2), 71.7 (C-1), 125.6 (2C, C-2'), 127.1 (C-4'), 127.9 (2C, C-3''), 127.9 (2C, C-3'''), 128.3 (2C, C-3'), 129.8 (C-4'')*, 129.9 (C-4''')*, 134.5 (2C, C-2'')**, 134.6 (2C, C-2''')**, 136.6 (C-1'')***, 136.6 (C-1''')***, 146.3 (C-1').

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 6.6$.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O} = 70:30$, Fließrate 0.3 mL/min, $\lambda = 254$ nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{\text{R}} = 19.9$ min [(*R*)-**61**], $t_{\text{R}} = 24.3$ min [(*S*)-**61**].

Die Absolutkonfiguration wurde durch den Vergleich der HPLC-Retentionszeiten mit Literaturdaten bestimmt. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[172]

3.3.9 *rac*-(1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)ethoxy)dimethyl(phenyl)silan (**62**)



62

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{OSi}$

$M = 332.52$ g/mol

In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas 1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)ethan-1-ol (**6f**, 20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und [(*R*)-**35**]⁺[BAR^{F_4}]⁻ (1.5 mg, 1.0 μmol , 1.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und Me_2PhSiH (**15a**, 7.7 μL , 50 μmol , 0.5 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4, 1 mL) beendet. Die entstandene Lösung wurde über Celite®, bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4, 1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck, lieferte die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie

^[172] M. Mewald, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2012.

an Kieselgel (4 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 50 mL Vorlauf, 10 mL, #5–7) die Titelverbindung **62** (17 mg, 50%) als gelbes Öl. Der Enantiomerenüberschuss von 0% wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt.

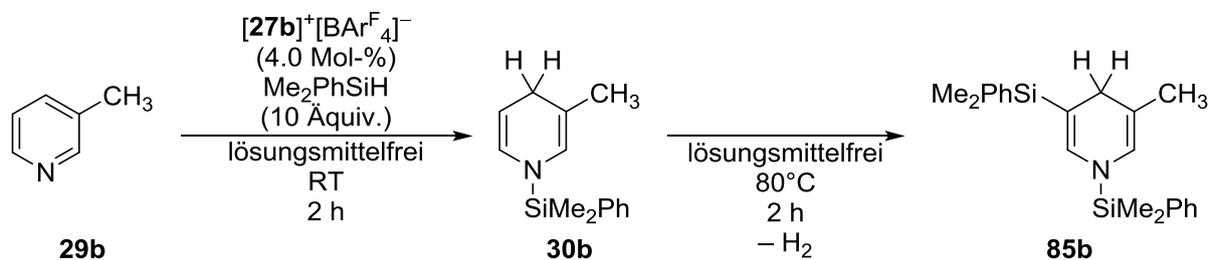
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.34 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.39 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (d, $^3J_{\text{H-2,H-1}}$ = 6.4 Hz, 3H, H-2), 4.92 (q, $^3J_{\text{H-1,H-2}}$ = 6.4 Hz, 1H, H-1), 7.32–7.47 (m, 8H, H-Ar), 7.52–7.57 (m, 2H, H-2'), 7.57–7.63 (m, 4H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –1.2 (SiCH_3), –0.7 (s, SiCH_3), 26.9 (C-2), 71.0 (C-1), 126.0 (2C, C-2'), 127.0 (2C, C-3'), 127.2 (2C, C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.9 (2C, C-Ar), 128.9 (2C, C-Ar), 129.7 (C-Ar), 133.7 (2C, C-Ar), 138.3 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 140.0 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 141 ($\text{C}_{\text{quart}}\text{-Ar}$), 145.5 (C-1').

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 6.7.

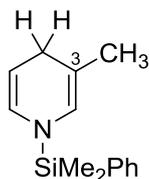
3.5. C-5-selektive C–H-Silylierung von substituierten Pyridinen

3.5.1 Mechanistische Untersuchungen zur 5-Silylierung von 3-Picolin (**29b**)



In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindglas 3-Picolin (**29b**, 37 μL , 0.38 mmol, 1.0 Äquiv.), Me_2PhSiH (**15a**, 0.58 mL, 3.8 mmol, 10 Äquiv.) und 2-Methylnaphthalin (25 mg, 0.18 mmol) als internem Standard vorgelegt. Zur Kalibrierung des internen Standards wurde ein Aliquot der Reaktionsmischung per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Anschließend wurde $[\mathbf{27b}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (21 mg, 15 μmol , 4.0 Mol-%) zugegeben und die erhaltene Mischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse eines Aliquots vollständigen Umsatz zum 1,4-Dihydropyridin **30b** anzeigte, wurde die Mischung auf 80°C erhitzt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse eines Aliquots zeigte nach 2 h vollständigen Umsatz zum 1,4-Dihydropyridin **85b**.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **30b**:



30b

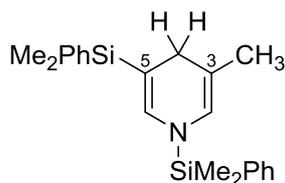
$C_{14}H_{19}NSi$

M = 229.40 g/mol

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 1.47$ – 1.49 (m, 3H, 3- CH_3), 2.82 – 2.85 (m, 2H, H-4), 4.49 (dt, $^3J_{H-5,H-6} = 8.0$ Hz, $^3J_{H-5,H-4} = 3.4$ Hz, 1H, H-5), 5.73 – 5.76 (m, 1H, H-2), 5.95 (m_c, 1H, H-6).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[66]

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **85b**:



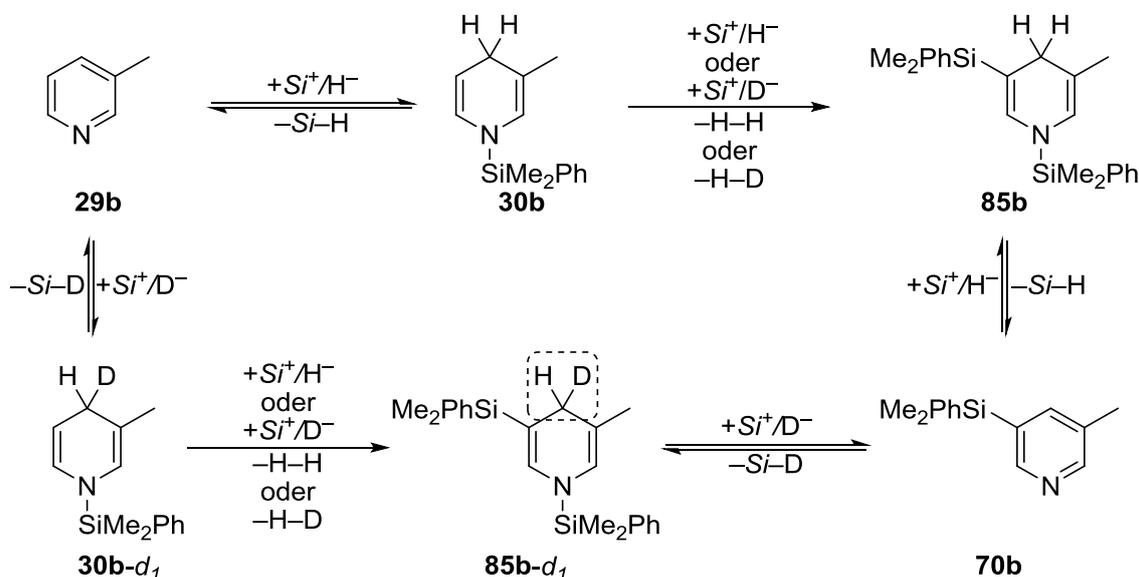
85b

$C_{22}H_{29}NSi_2$

M = 363.65 g/mol

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 1.43$ – 1.45 (m, 3H, 3- CH_3), 2.74 – 2.77 (m, 2H, H-4), 5.71 – 5.74 (m, 1H, H-2), 6.07 – 6.09 (m, 1H, H-6).

3.5.2 Mechanistische Untersuchungen zur Retrohydrosilylierung von 3-Picolin (29b)



In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 5-mL-Gewindeglas 1-(Dimethyl(phenyl)silyl)-3-methyl-1,4-dihydropyridin (**30b**, 62 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äquiv.), Me_2PhSiD (**15a-d₁**, 0.11 mL, 0.68 mmol, 2.5 Äquiv.) und $[\mathbf{27b}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ (4.0 mg, 2.7 μmol , 1.0 Mol-%) vorgelegt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 80°C gerührt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse eines Aliquots zeigte einen Deuteriumeinbau in C-4-Position, sowie die Bildung von Me_2PhSiH (**15a**).

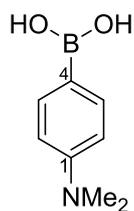
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 85b-d₁:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.46–1.49 (m, 3H, 3- CH_3), 2.79–2.82 (m, 1H, H-4), 5.76–5.79 (m, 1H, H-2), 6.12–6.15 (m, 1H, H-6).

*Ausgewählte spektroskopische Daten für Me_2PhSiH (**15a**):*

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.34–0.36 (m, 6H, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$), 4.42 (sept, $^3J_{\text{SiH},\text{CH}_3}$ = 3.8 Hz, 1H, Si-H), 7.33–7.39 (m, 3H, H-Ar), 7.52–7.59 (m, 2H, H-Ar).

3.5.3 (4-(Dimethylamino)phenyl)boronsäure (90)



90

$C_8H_{12}BNO_2$
165.00 g/mol

Zu Magnesiumspänen (474 mg, 19.5 mmol, 1.30 Äquiv.) wurde eine Lösung von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (3.00 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (20 mL) getropft und die entstandene Reaktionsmischung für 16 h am Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde auf 0°C gekühlt und $B(OEt)_3$ (5.10 mL, 4.38 g, 30.0 mmol, 2.00 Äquiv.) zugetropft. Die erhaltene Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wässrige HCl-Lösung (2N, 40 mL) zugegeben. Die entstandene Suspension wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Kristallisation aus *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 lieferte die Titelverbindung **90** (1.79 g, 72%) als weißen Feststoff.

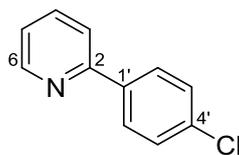
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 3.06$ (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 6.83 (m_c, 2H, H-3), 8.10 (m_c, 2H, H-2).

Die Resonanzsignale der $B(OH)_2$ -Protonen wurden nicht detektiert.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 40.2$ (2C, $N(CH_3)_2$), 111.3 (2C, C-3), 137.0 (2C, C-2), 153.1 (C-1).

Die Resonanz der C-4-Kohlenstoffatome wurde nicht detektiert.

HRMS (APCI) für $C_8H_{13}BNO_2$ [(M+H) ⁺]:	ber.	166.1039
	gef.	166.1034

3.5.4 2-(4-Chlorphenyl)pyridin (29u)**29u**C₁₁H₈ClN

M = 189.64 g/mol

Dargestellt aus 2-Brompyridin (0.60 mL, 6.3 mmol, 1.0 Äquiv.) und (4-Chlorphenyl)boronsäure (1.2 g, 7.6 mmol, 1.2 Äquiv.) gemäß **AAV 1**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 20 mL, #7–12) die Titelverbindung **29u** (1.2 g, 99%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.28 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.21–7.25 (m_c, 1H, H-5), 7.42–7.46 (m, 2H, H-3'), 7.67–7.78 (m, 2H, H-3, H-4), 7.91–7.97 (m, 2H, H-2'), 8.66–8.72 (m_c, 1H, H-6).

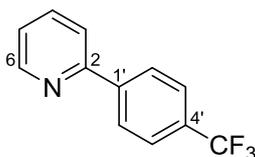
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 120.4 (C-3), 122.5 (C-5), 128.3 (2C, C-2'), 129.0 (2C, C-3'), 135.2 (C-1'), 137.0 (C-4), 138.0 (C-4'), 149.9 (C-6), 156.4 (C-2).

HRMS (APCI) für C ₁₁ H ₉ ClN [(M+H) ⁺]:	ber.	190.0424
	gef.	190.0417

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[173]

^[173] C. Bassene-Ernst, M. Durandetti, C. Gosmini, *Tetrahedron* **2009**, 65, 6141–6146.

3.5.5 2-(4-(Trifluormethyl)phenyl)pyridin (**29s**)

**29s**C₁₂H₈F₃N

M = 223.20 g/mol

Dargestellt aus 2-Brompyridin (0.60 mL, 6.3 mmol, 1.0 Äquiv.) und (4-(Trifluormethyl)phenyl)boronsäure (1.4 g, 7.6 mmol, 1.2 Äquiv.) gemäß **AAV 1**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 94:5:1, 20 mL, #8–15) die Titelverbindung **29s** (1.1 g, 78%) als weißen Feststoff.

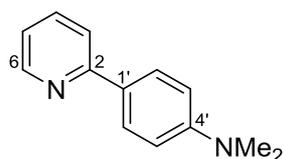
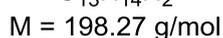
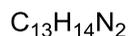
R_f = 0.23 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.27–7.31 (m_c, 1H, H-5), 7.71–7.82 (m, 4H, H-3, H-4, H-3'), 8.09–8.14 (m, 2H, H-2'), 8.71–8.75 (m_c, 1H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 121.0 (C-3), 123.1 (C-5), 124.4 (d, ¹J_{C,F} = 272.3 Hz, CF₃), 125.8 (q, ³J_{C-3',F} = 4.0 Hz, 2C, C-3'), 127.3 (2C, C-2'), 131.0 (q, ²J_{C-4',F} = 32.4 Hz, C-4'), 137.1 (C-4), 142.8 (C-1'), 150.1 (C-6), 156.0 (C-2).

HRMS (APCI) für C ₁₂ H ₉ F ₃ N [(M+H) ⁺]:	ber.	224.0687
	gef.	224.0681

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[173]

3.5.6 N,N-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)anilin (29t)**29t**

Dargestellt aus 2-Brompyridin (0.30 mL, 3.2 mmol, 1.0 Äquiv.) und (4-(Dimethylamino)phenyl)boronsäure (**90**, 0.63 g, 3.8 mmol, 1.2 Äquiv.) gemäß **AAV 1**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 20 mL, #11–18) die Titelverbindung **29t** (133 mg, 21%) als weißen Feststoff.

$R_f = 0.13$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

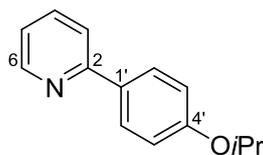
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 3.00 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.79–6.81 (m, 2H, H-3'), 7.08–7.13 (m, 1H, H-5), 7.63–7.69 (m, 2H, H-3, H-4), 7.91–7.95 (m, 2H, H-2'), 8.60–8.64 (m_c, 1H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 40.5 (2C, N(CH₃)₂), 112.4 (2C, C-3'), 119.3 (C-3), 120.7 (C-5), 127.2 (C-1'), 127.9 (2C, C-2'), 136.7 (C-4), 149.4 (C-6), 151.3 (C-4'), 157.7 (C-2).

HRMS (APCI) für C ₁₃ H ₁₅ N ₂ [(M+H) ⁺]:	ber.	199.1235
	gef.	199.1225

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[173]

3.5.7 2-(4-Isopropoxyphenyl)pyridin (**29u**)

**29u**C₁₄H₁₅NO

M = 213.28 g/mol

Dargestellt aus 2-Brompyridin (0.30 mL, 0.50 g, 3.2 mmol, 1.0 Äquiv.) und (4-Isopropoxyphenyl)boronsäure (0.68 g, 3.8 mmol, 1.2 Äquiv.) gemäß **AAV 1**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 20 mL, #9–17) die Titelverbindung **29u** (556 mg, 82%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.14 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

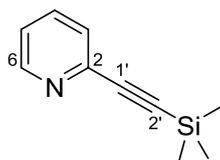
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.37 (d, ³J_{CH,CH} = 6.1 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 4.62 (sept, ³J_{CH,CH} = 6.1 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 6.98 (m_c, 2H, H-2'), 7.12–7.21 (m, 1H, H-5), 7.64–7.76 (m, 2H, H-3, H-4), 7.93 (m_c, 2H, H-3'), 8.65 (m_c, 1H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 22.0 (2C, CH(CH₃)₂), 69.9 (CH(CH₃)₂), 115.9 (2C, C-2'), 119.8 (C-3), 121.3 (C-5), 128.2 (2C, C-3'), 131.3 (C-1'), 136.8 (C-4), 149.1 (C-6), 156.1 (C-2), 158.5 (C-4').

HRMS (APCI) für C ₁₄ H ₁₆ NO [(M+H) ⁺]:	ber.	214.1232
	gef.	214.1226

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[174]

^[174] M. L. N. Rao, R. J. Dhanorkar, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5214–5228.

3.5.8 2-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin (**29v**)^[175]**29v**C₁₀H₁₃NSi

M = 175.31 g/mol

Zu einer Lösung von 2-Brompyridin (1.20 mL, 2.00 g, 12.7 mmol, 1.00 Äquiv.), CuI (48.2 mg, 0.253 mmol, 2.00 Mol-%) und (PPh₃)₂PdCl₂ (17.8 mg, 0.253 mmol, 2.00 Mol-%) in Et₃N (24 mL) wurde bei 0°C Trimethylsilylacetylen (2.15 mL, 1.49 g, 15.2 mmol, 1.20 Äquiv.) getropft. Die entstandene Reaktionsmischung wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in *tert*-Butylmethylether (50 mL) aufgenommen und mit H₂O (50 mL) gewaschen. Die erhaltene wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 20 mL, #7–16) lieferte die Titelverbindung **29v** (1.82 g, 82%) als braunes Öl.

R_f = 0.14 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 7.19 (m_c, 1H, H-5), 7.42 (m_c, 1H, H-3), 7.57–7.64 (m, 1H, H-4), 8.54 (s, 1H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –0.2 (3C, Si(CH₃)₃), 95.0 (C-2'), 103.7 (C-1'), 123.1 (C-5), 127.4 (C-3), 136.2 (C-4), 143.1 (C-2), 150.0 (C-6).

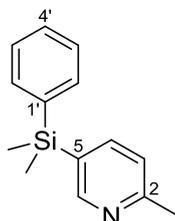
²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –16.5.

HRMS (APCI) für C ₁₀ H ₁₄ NSi [(M+H) ⁺]:	ber.	176.0896
	gef.	176.0892

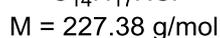
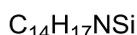
^[175] In Anlehnung an eine Vorschrift der Gruppe um Hou: M. Takimoto, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11439–11445.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[176]

3.5.9 5-(Dimethyl(phenyl)silyl)-2-methylpyridin (70m)



70m



In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Me_2PhSiH (**15a**, 0.10 mL, 0.68 mmol, 5.0 Äquiv.) und $[\mathbf{27b}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (4.0 mg, 1.4 μmol , 2.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox 2-Picolin (**29m**, 13 μL , 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 80°C gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4, 1 mL) beendet. Die entstandene Lösung wurde über Celite®, bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4, 1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt in *tert*-Butylmethylether (20 mL) gelöst und die entstandene Lösung mit wässriger HCl-Lösung (2M, 2 x 30 mL) extrahiert. Zu den vereinigten wässrigen Extrakten wurden unter Eisbadkühlung NaOH-Plätzchen gegeben, bis sich ein pH-Wert von 14 einstellte und anschließend mit *tert*-Butylmethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die Titelverbindung **70m** (11 mg, 34%, 80% Reinheit) als gelbes Öl in einer Mischung mit einer unbekanntem Verbindung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.56$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.50 (s, 3H, 2- CH_3), 7.13 (d, $^3J_{\text{H-3,H-4}} = 7.7$ Hz, 1H, H-3), 7.33–7.39 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.49–7.53 (m, 2H, H-3'), 7.67 (dd, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-4,H-6}} = 1.9$ Hz, 1H, H-4), 8.54 (s, 1H, H-6).

^[176] M. R. R. Prabhath, J. Romanova, R. J. Curry, S. R. P. Silva, P. D. Jarowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7949–7953.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -2.5$ (2C, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.6 (2- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 123.0 (C-3), 128.3 (2C, C-2'), 129.7 (C-4'), 129.8 (C-5), 134.4 (2C, C-3'), 137.9 (C-1'), 142.3 (C-4), 154.3 (C-6), 159.4 (C-2).

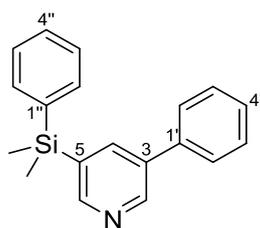
^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -8.6$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3069$ (w), 2956 (w), 2923 (w), 1583 (m), 1426 (m), 1249 (m), 1114 (m), 823 (s), 803 (s), 773 (s), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 (25) $[\text{M}]^+$, 212 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 196 (20).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NSi}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$:	ber.	228.1209
	gef.	228.1199

3.5.10 3-(Dimethyl(phenyl)silyl)-5-phenylpyridin (**70a'**)



70a'

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NSi}$

$M = 289.45$ g/mol

In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindeglas Me_2PhSiH (**15a**, 24 mg, 0.18 mmol, 1.1 Äquiv.) und $[\mathbf{27b}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ (2.4 mg, 1.6 μmol , 1.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox 3-Phenylpyridin (**29a'**, 25 μL , 0.16 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 80°C gerührt und anschließend durch die Zugabe einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4, 1 mL) beendet. Die entstandene Lösung wurde über Celite®, bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N (85:11:4, 1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3 \times 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N = 89:10:1, 10 mL, #6–9) die Titelverbindung **70a'** (7 mg, 15%) als gelbes Öl.

$R_f = 0.21$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 0.64 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 7.35–7.42 (m, 4H, H-2', H-3'), 7.45–7.49 (m, 2H, H-2''), 7.55–7.59 (m, 4H, H-4', H-3'', H-4''), 7.95–7.98 (m, 1H, H-4), 8.64 (d, ⁴J_{H-6,H-4} = 1.6 Hz, 1H, H-6), 8.80 (d, ⁴J_{H-2,H-4} = 2.6 Hz, 1H, H-2).

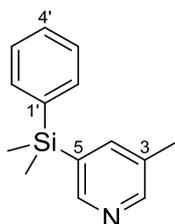
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = –2.5 (2C, Si(CH₃)₂), 127.6 (2C, C-2')*, 128.3 (C-4') 128.4 (2C, C-3')*, 129.4 (2C, C-3''), 129.8 (C-4''), 133.5 (C-5), 134.5 (2C, C-2''), 136.2 (C-1''), 137.4 (C-1'), 138.6 (C-3), 140.4 (C-4), 149.1 (C-2), 153.7 (C-6).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = –8.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3022 (w), 2956 (w), 1425 (w), 1395 (m), 1249 (m), 1109 (m), 825 (s), 758 (s), 720 (s).

HRMS (APCI) für C ₁₉ H ₂₀ NSi [(M+H) ⁺]:	ber.	290.1365
	gef.	290.1364

3.5.11 3-(Dimethyl(phenyl)silyl)-5-methylpyridin (70b)



70b

C₁₄H₁₇NSi

M = 227.38 g/mol

In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 2-mL-Gewindglas Me₂PhSiH (**15a**, 0.10 mL, 0.68 mmol, 5.0 Äquiv.) und [**27b**]⁺[BAR^F₄]⁻ (2.0 mg, 1.4 μmol, 1.0 Mol-%) vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox 3-Picolin (**29b**, 13 μL, 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 80°C gerührt und anschließend durch die Zugabe einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4, 1 mL) beendet. Die entstandene Lösung wurde über Celite®, bedeckt mit einer dünnen Schicht Kieselgel, filtriert und mit einer Lösung aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N (85:11:4, 1 mL) eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt in *tert*-Butylmethylether (20 mL) gelöst und die

entstandene Lösung mit wässriger H_2SO_4 -Lösung (1M, 2 x 30 mL) extrahiert. Zu den vereinigten wässrigen Extrakten wurden unter Eisbadkühlung festes NaOH gegeben, bis sich ein pH-Wert von 14 einstellte und anschließend mit *tert*-Butylmethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die Titelverbindung **70b** (20 mg, 65%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.64 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.34 (s, 3H, CH_3), 7.35–7.43 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.49–7.52 (m, 2H, H-3'), 7.64–7.67 (m, 1H, H-4), 8.44 (s, 1H, H-2), 8.50 (s, 1H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = -2.5 (2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 18.7 (CH_3), 128.2 (2C, C-2'), 129.8 (C-4'), 133.2 (C-3), 133.7 (C-5), 134.2 (2C, C-3'), 136.6 (C-1'), 143.8 (C-4), 149.2 (C-2), 150.3 (C-6).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = -8.1.

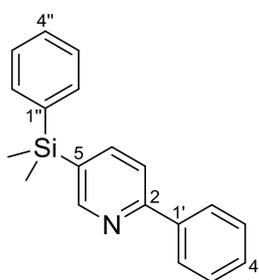
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3048 (w), 2954 (m), 2923 (m), 1426 (m), 1287 (m), 1248 (m), 1110 (m), 806 (s), 774 (s), 731 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 (25) $[\text{M}]^+$, 212 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 196 (20).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NSi}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$:

ber.	228.1209
gef.	228.1203

3.5.12 5-(Dimethyl(phenyl)silyl)-2-phenylpyridin (**70o**)



70o

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NSi}$

$M = 289.45 \text{ g/mol}$

Dargestellt aus 2-Phenylpyridin (**29o**, 17 μ L, 0.13 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.18 g, 1.3 mmol, 10 Äquiv.) mit [**27b**]⁺[BAr^F₄]⁻ (7.4 mg, 5.1 μ mol, 4.0 Mol-%) gemäß **AAV 3**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 8 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 94:5:1, 10 mL, #11–24) die Titelverbindung **70o** (22 mg, 59%) als gelbes Öl.

R_f = 0.42 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 0.62 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 7.36–7.44 (m, 4H, H-4', H-2'', H-4''), 7.45–7.50 (m, 2H, H-2'), 7.54–7.58 (m, 2H, H-3''), 7.70 (d, ³J_{H-3,H-4} = 7.8 Hz, 1H, H-3), 7.84 (dd, ³J_{H-4,H-3} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-4,H-6} = 1.7 Hz, 1H, H-4), 7.99–8.03 (m, 2H, H-3'), 8.78–8.80 (m, 1H, H-6).

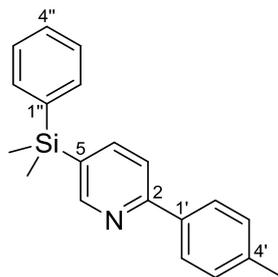
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = -2.4 (2C, Si(CH₃)₂), 120.0 (C-3), 127.1 (2C, C-3'), 128.2 (2C, C-3''), 128.9 (2C, C-2'), 129.2 (C-4''), 129.6 (C-4'), 131.4 (C-5), 134.3 (2C, C-2''), 137.1 (C-1''), 139.5 (C-1'), 142.9 (C-4), 154.7 (C-6), 157.8 (C-2).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ /ppm = -8.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3085 (w), 3059 (w), 2929 (w), 1580 (m), 1562 (m), 1467 (m), 1447 (m), 1423 (m), 738 (s), 720 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 289 (30) [M]⁺, 274 (100) [M-CH₃]⁺, 158 (15), 136 (10).

HRMS (APCI) für C ₁₉ H ₂₀ NSi [(M+H) ⁺]:	ber.	290.1365
	gef.	290.1364

3.5.13 5-(Dimethyl(phenyl)silyl)-2-(4-tolyl)pyridin (**70p**)**70p**C₂₀H₂₁NSi

M = 303.48 g/mol

Dargestellt aus 2-(4-Tolyl)pyridin (**29p**, 25 μ L, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.22 mL, 1.5 mmol, 10 Äquiv.) mit [**27b**]⁺[BAr^F₄]⁻ (8.4 mg, 5.9 μ mol, 4.0 Mol-%) gemäß **AAV 3**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 \times 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 10 mL, #6–13) die Titelverbindung **70p** (26 mg, 59%) als gelbes Öl.

R_f = 0.41 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 0.62 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 2.41 (s, 3H, CH₃), 7.29 (d, ³J_{H-2',H-3'} = 8.0 Hz, 2H, H-2'), 7.35–7.42 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.54–7.58 (m, 2H, H-3''), 7.68 (dd, ³J_{H-3,H-4} = 7.8 Hz, 1H, H-3), 7.81 (dd, ³J_{H-4,H-3} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-4,H-6} = 1.9 Hz, 1H, H-4), 7.90–7.94 (m, 2H, H-3'), 8.78 (d, ⁴J_{H-6,H-4} = 1.8 Hz, 1H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = –2.4 (2C, Si(CH₃)₂), 21.3 (CH₃), 119.6 (C-3), 126.8 (2C, C-3'), 128.0 (2C, C-2''), 129.5 (C-4''), 129.5 (2C, C-2'), 130.9 (C-5), 134.1 (2C, C-3''), 136.5 (C-1'), 137.1 (C-1''), 139.1 (C-4'), 142.6 (C-4), 154.5 (C-6), 157.7 (C-2).

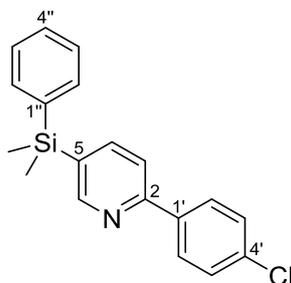
²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ /ppm = –8.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3127 (w), 2957 (w), 1613 (m), 1595 (m), 1502 (m), 1425 (m), 1250 (m), 1097 (m), 811 (s), 776 (s), 730 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 303 (40) [M]⁺, 288 (100) [M–CH₃]⁺, 272 (10), 143 (10).

HRMS (APCI) für C ₂₀ H ₂₂ NSi [(M+H) ⁺]:	ber.	304.1522
	gef.	304.1521

3.5.14 2-(4-Chlorphenyl)-5-(dimethyl(phenyl)silyl)pyridin (**70q**)



70q

C₁₉H₁₈ClNSi

M = 323.90 g/mol

Dargestellt aus 2-(4-Chlorphenyl)pyridin (**29q**, 27 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.21 mL, 1.4 mmol, 10 Äquiv.) mit [**27b**]⁺[BAR^F₄]⁻ (8.0 mg, 5.4 μmol, 4.0 Mol-%) gemäß **AAV 3**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 6 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 10 mL, #6–16) die Titelverbindung **70q** (25 mg, 55%) als gelbes Öl.

R_f = 0.31 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.62 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 7.36–7.42 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.43–7.47 (m, 2H, H-3'), 7.52–7.57 (m, 2H, H-3''), 7.67 (d, ³J_{H-3,H-4} = 7.9 Hz, 1H, H-3), 7.85 (dd, ³J_{H-4,H-3} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-4,H-6} = 1.8 Hz, 1H, H-4), 7.94–7.99 (m, 2H, H-2'), 8.78 (d, ⁴J_{H-6,H-4} = 1.8 Hz, 1H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -2.4 (2C, Si(CH₃)₂), 119.9 (C-3), 128.2 (2C, C-2''), 128.3 (2C, C-2')*, 129.1 (2C, C-3'), 129.7 (C-4''), 132.1 (C-5), 134.5 (2C, C-3''), 135.5 (C-1'), 136.8 (C-1''), 137.5 (C-4'), 143.7 (C-4), 154.5 (C-6), 156.3 (C-2).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -8.2.

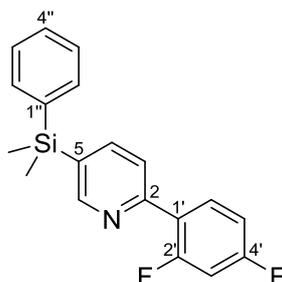
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3063 (w), 2995 (w), 2956 (w), 1575 (m), 1465 (m), 1347 (m), 1249 (m), 1088 (m), 1007 (m), 823 (s), 777 (s), 736 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 323 (25) $[M]^+$, 308 (100) $[M-CH_3]^+$, 292 (10).

HRMS (APCI) für $C_{19}H_{19}ClNSi$ $[(M+H)^+]$:

ber.	324.0975
gef.	324.0975

3.5.15 2-(2,4-Difluorphenyl)-5-(dimethyl(phenyl)silyl)pyridin (**70r**)



70r

$C_{19}H_{17}F_2NSi$

$M = 325.43$ g/mol

Dargestellt aus 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin (**29r**, 21 μ L, 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.21 mL, 1.4 mmol, 10 Äquiv.) mit $[27b]^+[BAR^F_4]^-$ (8.0 mg, 5.4 μ mol, 4.0 Mol-%) gemäß **AAV 3**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2 \times 8 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1, 10 mL, #5–9) die Titelverbindung **70r** (39 mg, 86%) als gelbes Öl.

$R_f = 0.27$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether:Et₃N = 89:10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 0.63 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 6.91 (m_c, 1H, H-3'), 6.99–7.04 (m, 1H, H-6'), 7.34–7.44 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.53–7.57 (m, 2H, H-3''), 7.71–7.75 (m, 1H, H-3), 7.87 (dd, ³ $J_{H-4,H-3} = 7.9$ Hz, ⁴ $J_{H-4,H-6} = 1.7$ Hz, 1H, H-4), 8.05 (m_c, 1H, H-5'), 8.79–8.81 (m, 1H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = –2.5 (2C, Si(CH₃)₂), 104.6 (m, C-3'), 112.4 (m, C-6'), 123.9 (m, C_{quart}-Ar), 127.8 (C_{quart}-Ar), 128.2 (2C, C-3''), 129.8 (C-4''), 132.3 (m, C-5'), 133.1 (C-3), 134.2 (2C, C-2''), 136.7 (C_{quart}-Ar), 143.2 (C-4), 152.5 (C-2), 154.1 (C-6), 160.9 (dd, ¹ $J_{C-2',F} = 253.6$ Hz, ⁴ $J_{C-2',F} = 12.1$ Hz, C-2')*, 163.6 (dd, ¹ $J_{C-4',F} = 251.6$ Hz, $J_{C-4',F} = 11.9$ Hz, C-4')*.

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ /ppm = –8.8.

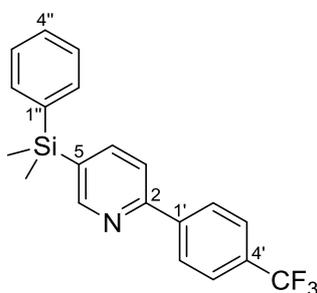
^{19}F -NMR (471 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -109.3$ (m_c), -112.3 (m_c).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3021$ (m), 2953 (m), 1612 (m), 1578 (m), 1504 (m), 1349 (m), 1297 (m), 1115 (m), 965 (m), 811 (s), 774 (s), 729 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 325 (25) $[\text{M}]^+$, 310 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 294 (10).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{NSi}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$:	ber.	326.1177
	gef.	326.1177

3.5.17 5-(Dimethyl(phenyl)silyl)-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)pyridin (**29s**)



70s

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NSi}$
 $M = 357.45$ g/mol

Dargestellt aus 2-(4-(Trifluormethyl)phenyl)pyridin (**29s**, 30 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.21 mL, 1.4 mmol, 10 Äquiv.) mit $[\mathbf{27b}]^+[\text{BARF}_4]^-$ (8.0 mg, 5.4 μmol , 4.0 Mol-%) gemäß **AAV 3**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 8 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: $\text{Et}_3\text{N} = 89:10:1$, 10 mL, #6–14) die Titelverbindung **70s** (22 mg, 45%) als gelbes Öl.

$R_f = 0.39$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: $\text{Et}_3\text{N} = 89:10:1$).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.64$ (s, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 7.37–7.44 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.54–7.58 (m, 2H, H-3''), 7.71–7.75 (m, 3H, H-3, H-3'), 7.89 (dd, $^3J_{\text{H-4},\text{H-3}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H-4},\text{H-6}} = 1.8$ Hz, 1H, H-4), 8.10–8.15 (m, 2H, H-2'), 8.82 (d, $^4J_{\text{H-6},\text{H-4}} = 1.7$ Hz, 1H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -2.5$ (2C, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 120.5 (C-3), 124.3 ($^1J_{\text{C},\text{F}} = 272.7$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$), 125.9 (q, $^3J_{\text{C-3},\text{F}} = 4.7$ Hz, 2C, C-3'), 127.4 (2C, C-2'), 128.3 (2C, C-2''), 129.8

(C-4''), 131.2 (q, $^2J_{C-4',F} = 33.4$ Hz, C-4'), 133.1 (C-5), 134.2 (2C, C-3''), 136.7 (C-1''), 142.4 (C-1'), 143.4 (C-4), 154.6 (C-6), 156.0 (C-2).

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -8.1$.

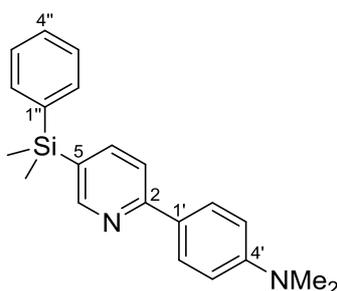
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (471 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -62.6$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3057$ (w), 3014 (w), 2932 (w), 1612 (m), 1465 (m), 1103 (s), 1069 (s), 1009 (m), 853 (m), 779 (s), 730 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 357 (20) $[\text{M}]^+$, 342 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 326 (10).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{NSi}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$:
ber. 358.1239
gef. 358.1239

3.5.18 4-(5-(Dimethyl(phenyl)silyl)pyridin-2-yl)-*N,N*-dimethylanilin (70t)



70t

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$
 $M = 332.52$ g/mol

Dargestellt aus *N,N*-Di-methyl-4-(pyridin-2-yl)anilin (**29t**, 27 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.21 mL, 1.4 mmol, 10 Äquiv.) mit $[\mathbf{27b}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (8.0 mg, 5.4 μmol , 4.0 Mol-%) gemäß **AAV 3**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2×10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: $\text{Et}_3\text{N} = 89:10:1$, 10 mL, #11–35) die Titelverbindung **70t** (11 mg, 24%) als weißen Feststoff.

$R_f = 0.18$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: $\text{Et}_3\text{N} = 89:10:1$).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.42 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.50 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.65–6.69 (m_c , 2H, H-3'), 7.18–7.22 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.44–7.48 (m, 2H, H-3''), 7.50–7.56 (m_c , 2H, H-3, H-4), 8.32–8.36 (m_c , 2H, H-2'), 9.00–9.02 (m_c , 1H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = -2.5 (2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 39.9 (2C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 112.6 (2C, C-3'), 118.2 (C-3), 128.0 (2C, C-2'')*, 128.2 (C-1'')*, 128.3 (2C, C-2')*, 129.0 (C-5), 129.5 (C-4''), 134.5 (2C, C-3''), 137.9 (C-1''), 142.4 (C-4), 151.5 (C-4'), 155.1 (C-6), 158.5 (C-2).

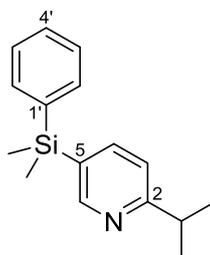
$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -9.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3069 (w), 2951 (m), 2893, 1604 (m), 1571 (m), 1468 (m), 1363 (m), 1121 (m), 815 (s), 775 (s), 734 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (100) $[\text{M}]^+$, 317 (50) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 301 (20), 158 (25).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Si}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$:	ber.	333.1787
	gef.	333.1786

3.5.19 5-(Dimethyl(phenyl)silyl)-2-isopropylpyridin (**70w**):



70w

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NSi}$

$M = 255.44 \text{ g/mol}$

Dargestellt aus 2-Isopropylpyridin (**29w**, 11 μL , 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.21 mL, 1.4 mmol, 10 Äquiv.) mit $[\mathbf{27b}]^+[\text{BARF}_4]^-$ (8.0 mg, 5.4 μmol , 4.0 Mol-%) gemäß **AAV 3**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung, lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2 \times 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N = 89:10:1, 10 mL, #9–15) die Titelverbindung **70w** (12 mg, 35%) als gelbes Öl.

$R_f = 0.28$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether: Et_3N = 89:10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.57 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (d, $^3J_{\text{CH},\text{CH}} = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.01–3.12 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.15 (d, $^3J_{\text{H-3},\text{H-4}} = 7.6$ Hz, 1H, H-3), 7.34–7.41 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.50–7.54 (m, 2H, H-3'), 7.70 (d, $^3J_{\text{H-4},\text{H-3}} = 7.5$ Hz, 1H, H-4), 8.63 (s, 1H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –2.5 (2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 22.6 (2C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 36.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 120.5 (C-3), 128.1 (2C, C-2'), 129.6 (C-4'), 133.1 (C-5), 134.2 (2C, C-3'), 137.3 (C-1'), 142.7 (C-4), 153.8 (C-6), 167.8 (C-2).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –8.6.

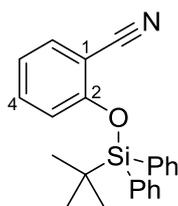
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3069 (w), 2959 (m), 1589 (m), 1249 (m), 1109 (m), 1057 (m), 813 (s), 778 (s), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 255 (25) $[\text{M}]^+$, 240 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 227 (50).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NSi}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$:	ber.	256.1522
	gef.	256.1520

3.6 TBDPS-Schützung von Hydroxybenzonnitrilen

3.6.1 2-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)benzonitril (86m)



86m

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NOSi}$
 $M = 357.53$ g/mol

Zu einer Lösung von 2-Hydroxybenzonitril (500 mg, 4.20 mmol, 1.00 Äquiv.) und Imidazol (572 mg, 8.39 mmol, 2.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde TBDPSCI (1.27 g, 1.20 mL, 4.62 mmol, 1.10 Äquiv.) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H_2O (30 mL) und gesättigter wässriger NaCl -

Lösung (30 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 16 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 20 mL, #9–11) die Titelverbindung **86m** (388 mg, 26%) als farblosen Feststoff.

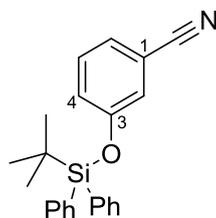
$R_f = 0.43$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.09$ (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 6.41 (m, 1H, H-3), 6.83 (ddd, $^3J_{\text{H-5,H-4}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H-5,H-6}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H-5,H-3}} = 1.0$ Hz, 1H, H-5), 7.04 (ddd, $^3J_{\text{H-4,H-5}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H-4,H-3}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H-4,H-6}} = 1.8$ Hz, 1H, H-4), 7.30–7.35 (m, 4H, H-Ar), 7.36–7.41 (m, 2H, H-Ar), 7.47 (dd, $^3J_{\text{H-6,H-5}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-6,H-4}} = 1.8$ Hz, 1H, H-6), 7.63–7.68 (m, 4H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 19.7$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 26.5 (3C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 104.9 (C-1), 117.1 (CN), 119.7 (C-3), 121.3 (C-5), 128.2 (4C, C-Ar), 130.5 (2C, C-Ar), 131.7 (2C, C_{quart} -Ar), 133.6 (C-6), 133.8 (C-4), 135.6 (4C, C-Ar), 158.0 (C-2).

HRMS (EI, 70 eV) für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{OSi}$ [(M-C ₄ H ₉) ⁺]:	ber.	300.0845
	gef.	300.0839

3.6.2 3-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)benzonitril (**86n**)



86n

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NOSi}$
 $M = 357.53$ g/mol

Zu einer Lösung von 3-Hydroxybenzonitril (500 mg, 4.20 mmol, 1.00 Äquiv.) und Imidazol (572 mg, 8.39 mmol, 2.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wurde TBDPSCI (1.27 g, 1.20 mL, 4.62 mmol, 1.10 Äquiv.) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H_2O (30 mL) und gesättigter wässriger NaCl -Lösung (30 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel

unter vermindertem Druck lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 16 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 20 mL, #6–9) die Titelverbindung **86n** (1.27 g, 85%) als farblosen Feststoff.

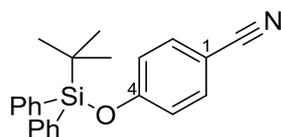
$R_f = 0.26$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.10\text{--}1.13$ (m, 9H, $\text{SiC}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 6.91–6.96 (m, 1H, H-5), 7.04 (m_c, 1H, H-4), 7.13–7.18 (m, 2H, H-2, H-6), 7.37–7.42 (m, 4H, H-Ar), 7.43–7.48 (m, 2H, H-Ar), 7.65–7.71 (m, 4H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 19.6$ ($\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 26.6 (3C, $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 113.2 (CN), 118.7 (C-1), 123.3 (C-4), 124.8 (C-5), 125.1 (C-6), 128.2 (4C, C-Ar), 130.3 (C-2), 130.5 (2C, C-Ar), 132.0 (2C, C_{quart}-Ar), 135.6 (4C, C-Ar), 156.0 (C-3).

HRMS (EI, 70 eV) für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NOSi}$ [M^+]:	ber.	357.1543
	gef.	357.1538

3.6.3 4-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)benzonnitril (**86o**)



86o

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NOSi}$
 $M = 357.53 \text{ g/mol}$

Zu einer Lösung von 4-Hydroxybenzonnitril (2.00 g, 16.8 mmol, 1.00 Äquiv.) und Imidazol (2.29 g, 33.6 mmol, 2.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wurde TBDPSCI (5.08 g, 4.79 mL, 18.5 mmol, 1.10 Äquiv.) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H_2O (30 mL) und gesättigter wässriger NaCl -Lösung (30 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Kristallisation aus Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether (90:10) die Titelverbindung **86o** (4.46 g, 74%) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.11 (s, 9H, $\text{SiC}(\underline{\text{H}}_3)_3$), 6.80 (m_c, 2H, H-3), 7.36–7.42 (m, 6H, H-Ar), 7.43–7.48 (m, 2H, H-Ar), 7.68 (m_c, 4H, H-Ar).

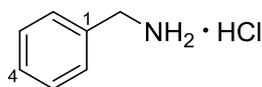
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 19.6 ($\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 26.5, (3C, $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 104.7 (C-1), 119.3 (CN), 120.8 (2C, C-3), 128.2 (4C, C-Ar), 130.5 (2C, C-Ar), 131.9 (2C, C_{quart}-Ar), 133.9 (2C, C-2), 135.5 (4C, C-Ar), 159.6 (C-4).

HRMS (EI, 70 eV) für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NOSi}$ [M^+]:	ber.	357.1543
	gef.	357.1537

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[177]

3.7 Erschöpfende Reduktion von Nitrilen katalysiert durch $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$

3.7.1 Phenylmethanamin Hydrochlorid ($\mathbf{88a}\cdot\text{HCl}$)



88a·HCl
 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClN}$
 $M = 143.61 \text{ g/mol}$

Dargestellt aus Benzonitril (**86a**, 21 mg, 21 μL , 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 57 mg, 65 μL , 0.42 mmol, 2.1 Äquiv.) mit $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88a**·HCl (28.5 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm = 4.00 (q, $^3J_{\text{CH,NH}} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$), 7.35–7.43 (m, 3H, H-2, H-4), 7.48–7.53 (m, 2H, H-3), 8.51 (s_{br}, 3H, $\underline{\text{N}}\text{H}_2\cdot\text{HCl}$).

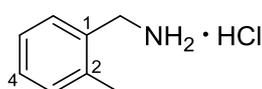
^[177] W. Zhou, L. Zhang, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7094–7097.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 42.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$), 128.4 (C-4), 128.5 (2C, C-2), 128.9 (2C, C-3), 134.1 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}$ [(M-Cl) $^+$]:
ber. 108.0813
gef. 108.0806

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.7.2 o-Tolylmethanamin Hydrochlorid (**88b**·HCl)



88b·HCl
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClN}$
M = 157.64 g/mol

Dargestellt aus 2-Methylbenzonnitril (**86b**, 24 mg, 24 μL , 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 57 mg, 65 μL , 0.42 mmol, 2.1 Äquiv.) mit [**27a**] $^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88b**·HCl (23 mg, 73%) als weißer Feststoff erhalten.

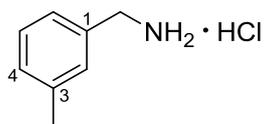
^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 2.35 (s, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 3.99 (s, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 7.20–7.30 (m, 3H, H-3, H-4, H-5), 7.40–7.46 (m, 1H, H-6), 8.53 (s_{br}, 3H, $\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}_2\cdot\underline{\text{H}}\text{Cl}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 18.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 39.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 126.0 (C-4), 128.4 (C-5), 129.2 (C-6), 130.3 (C-3), 132.3 (C-2), 136.6 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}$ [(M-Cl) $^+$]:
ber. 122.0970
gef. 122.0962

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.7.3 *m*-Tolylmethanamin Hydrochlorid (**88c**·HCl)



88c·HCl
 $C_8H_{12}ClN$
 $M = 157.64 \text{ g/mol}$

Dargestellt aus 3-Methylbenzonitril (**86c**, 24 mg, 24 μL , 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 57 mg, 65 μL , 0.42 mmol, 2.1 Äquiv.) mit $[\mathbf{27a}]^+[\text{BARF}_4]^-$ (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88c**·HCl (27 mg, 85%) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 2.31$ (s, 3H, CH_3), 3.95 (s, 2H, CH_2N), 7.15–7.21 (m, 1H, H-4), 7.26–7.34 (m, 3H, H-2, H-5, H-6), 8.54 (s_{br} , 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

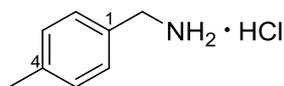
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 20.9$ (C-CH_3), 42.1 ($\text{C-CH}_2\text{N}$), 125.9 (C-5), 128.5 (C-6), 128.9 (C-2), 129.5 (C-4), 134.0 (C-1), 137.7 (C-3).

HRMS (ESI) für $C_8H_{12}N$ $[(M-Cl)^+]$:	ber.	122.0970
	gef.	122.0962

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[178]

^[178] C. Bornschein, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *New J. Chem.* **2013**, 37, 2061–2065.

3.7.4 *p*-Tolylmethanamin Hydrochlorid (**88d**·HCl)



88d·HCl
 $C_8H_{12}ClN$
 $M = 157.64$

Dargestellt aus 4-Methylbenzonnitril (**86d**, 24 mg, 24 μ L, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit **[27a]⁺[BAr^F₄]⁻** (2.9 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88d**·HCl (31.4 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

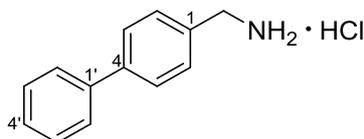
1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta/ppm = 2.30$ (s, 3H, $\underline{CH_3}$), 4.94 (q, $^3J_{CH,NH} = 5.8$ Hz, 2H, $\underline{CH_2N}$), 7.21 (d, $^3J_{H-2,H-3} = 7.6$ Hz, 2H, H-2), 7.38 (d, $^3J_{H-3,H-2} = 7.7$ Hz, 2H, H-3), 8.47 (s_{br}, 3H, $\underline{NH_2 \cdot HCl}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, $DMSO-d_6$): $\delta/ppm = 20.7$ ($\underline{CH_3}$), 41.9 ($\underline{CH_2N}$), 128.9 (2C, C-3), 129.0 (2C, C-2), 131.0 (C-1), 137.7 (C-4).

HRMS (ESI) für $C_8H_{12}N$ [(M-Cl) ⁺]:	ber.	122.0970
	gef.	122.0961

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[178]

3.7.5 [1,1'-Biphenyl]-4-ylmethanamin Hydrochlorid (**88e**·HCl)



88e·HCl
 $C_{13}H_{14}ClN$
 219.71 g/mol

Dargestellt aus [1,1'-Biphenyl]-4-carbonitril (**86e**, 36 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88e**·HCl (44 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

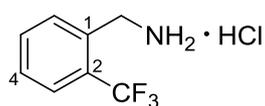
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 4.05$ (q, $^3J_{\text{CH}_2\text{NH}} = 5.5$ Hz, 2H, CH_2N), 7.38 (m_c , 1H, H-4'), 7.47 (m_c , 2H, H-Ar), 7.58–7.62 (m, 2H, H-3), 7.66–7.73 (m, 4H, H-2, H-Ar), 8.60 (s_{br} , 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 41.8$ (CH_2N), 126.7 (2C, C-Ar), 126.7 (2C, C-Ar), 127.6 (C-Ar), 129.0 (2C, C-Ar), 129.6 (2C, C-2), 133.3 (C-1), 139.5 (C-1'), 140.2 (C-4).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}$ [(M-Cl) $^+$]:	ber.	184.1126
	gef.	184.1119

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.7.6 (2-(Trifluormethyl)phenyl)methanamin Hydrochlorid (**88f**·HCl)



88f·HCl

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClF}_3\text{N}$

$M = 211.61$ g/mol

Dargestellt aus 2-(Trifluormethyl)benzonitril (**86f**, 34 mg, 27 μL , 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 58 mg, 65 μL , 0.42 mmol, 2.1 Äquiv.) mit $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88f**·HCl (8 mg, 19%) als weißer Feststoff erhalten.

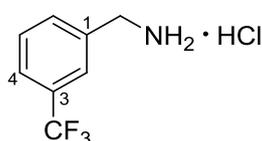
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm = 4.17 (s, 2H, CH_2N), 7.58–7.66 (m, 1H, H-Ar), 7.75–7.84 (m, 3H, H-Ar), 8.65 (s_{br}, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

Ausgewählte $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm = 38.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 126.1 (q, $^3J_{\text{C-3,F}} = 5.8$ Hz, C-3), 129.1 (C-Ar), 130.6 (C-Ar), 132.0 (C-Ar), 133.0 (C-Ar).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[149c]

3.7.7 (3-(Trifluormethyl)phenyl)methanamin Hydrochlorid (88g·HCl)



88g·HCl
 $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClF}_3\text{N}$
 211.61 g/mol

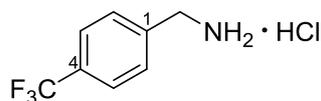
Dargestellt aus 3-(Trifluormethyl)benzonnitril (**86g**, 34 mg, 27 μL , 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BAr^{F}_4]⁻ (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88g·HCl** (42 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm = 4.13 (q, $^3J_{\text{CH}_2,\text{NH}} = 5.6$ Hz, 2H, CH_2N), 7.65 (m_c, 1H, H-4), 7.73 (d, $^3J_{\text{H-5,H-6}} = 7.8$ Hz, 1H, H-5), 7.85 (d, $^3J_{\text{H-6,H-5}} = 7.8$ Hz, 1H, H-6), 7.95 (s, 1H, H-2), 8.69 (s_{br}, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm = 41.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 124.1 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 272.3$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$), 125.0 (m_c, C-5), 125.8 (m_c, C-2), 129.1 (d, $^2J_{\text{C-3,F}} = 31.1$ Hz, C-3), 129.5 (C-4), 133.3 (C-6), 135.5 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_3\text{N}$ [(M-Cl)] ⁺ :	ber.	176.0687
	gef.	176.0681

3.7.8 (4-(Trifluormethyl)phenyl)methanamin Hydrochlorid (**88h**·HCl)



88h·HCl

C₈H₉ClF₃N

M = 211.61 g/mol

Dargestellt aus 4-(Trifluormethyl)benzonnitril (**86h**, 34 mg, 27 μ L, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BARF₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et₂O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et₂O, 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88h**·HCl (42 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

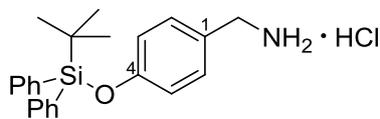
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 4.12 (s, 2H, CH₂N), 7.75 (d, ³J_{H-3,H-4} = 8.5 Hz, 2H, H-2), 7.79 (d, ³J_{H-3,H-4} = 8.5 Hz, 2H, H-3), 8.71 (s_{br}, 3H, NH₂·HCl).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 41.5 (CH₂N) 124.1 (q, ¹J_{C,F} = 272.3 Hz, CF₃), 125.3 (q, ³J_{C-3,F} = 3.5 Hz, 2C, C-3), 128.8 (q, ²J_{C-4,F} = 31.5 Hz, C-4), 129.8 (2C, C-2), 138.8 (C-1).

HRMS (ESI) für C ₈ H ₉ F ₃ N [(M-Cl) ⁺]:	ber.	176.0687
	gef.	176.0681

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.7.9 (4-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)phenyl)methanamin Hydrochlorid (**88o**·HCl)

**88o**·HClC₂₃H₂₈ClNOSi

M = 398.02 g/mol

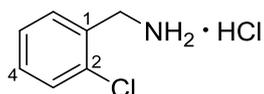
Dargestellt aus 4-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)benzonnitril (**86o**, 72 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BARF₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 μmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 60°C gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et₂O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et₂O, 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88o**·HCl (78 mg, 98%) als weißer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 1.04 (s, 9H, SiC(CH₃)₃), 3.85 (q, ³J_{CH,NH} = 5.6 Hz, 2H, CH₂N), 6.74 (d, ³J_{H-3,H-2} = 8.3 Hz, 2H, H-3), 7.24–7.30 (m, 2H, H-2), 7.40–7.46 (m, 4H, H-Ar), 7.47–7.52 (m, 2H, H-Ar), 7.67 (m_c, 4H, H-Ar), 8.35 (s_{br}, 3H, NH₂·HCl).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 18.9 (SiC(CH₃)₃), 26.3 (3C, SiC(CH₃)₃), 41.5 (CH₂N), 119.2 (2C, C-3), 126.8 (C-1), 128.1 (4C, C-Ar), 130.3 (2C, C-Ar), 130.4 (2C, C-2), 131.9 (2C, C_{quat}-Ar), 135.0 (4C, C-Ar), 155.1 (C-4).

HRMS (EI, 70 eV) für C ₂₃ H ₂₈ NOSi [(M-Cl) ⁺]:	ber.	361.1856
	gef.	361.1854

3.7.10 (2-Chlorphenyl)methanamin Hydrochlorid (**88p**·HCl)

**88p**·HClC₇H₉Cl₂N

M = 178.06 g/mol

Dargestellt aus 2-Chlorbenzonnitril (**86p**, 28 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BARF₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 μmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend

aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et₂O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et₂O, 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88p**·HCl (35 mg, 98%) als weißer Feststoff erhalten.

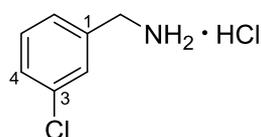
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 4.11 (m_c, 2H, CH₂N), 7.38–7.45 (m, 2H, H-3, H-5), 7.49–7.57 (m, 1H, H-4), 7.64–7.72 (m, 1H, H-6), 8.79 (s_{br}, 3H, NH₂·HCl).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 39.3 (CH₂N), 127.4 (C-3), 129.4 (C-4), 130.2 (C-5), 130.7 (C-6), 131.6 (C-1), 132.8 (C-2).

HRMS (ESI) für C ₇ H ₉ ClN [(M-Cl) ⁺]:	ber.	142.0424
	gef.	142.0418

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.7.11 (3-Chlorphenyl)methanamin Hydrochlorid (**88q**·HCl)



88q·HCl
C₇H₉Cl₂N
M = 178.06 g/mol

Dargestellt aus 3-Chlorbenzonitril (**86q**, 28 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BARF₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 μmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et₂O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et₂O, 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88q**·HCl (36 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

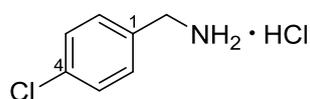
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 4.02 (m_c, 2H, CH₂N), 7.47 (m_c, 2H, H-2, H-6), 7.46–7.52 (m, 1H, H-5), 7.65 (m_c, 1H, H-4), 8.67 (s_{br}, 3H, NH₂·HCl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 41.3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 127.7 (C-5), 128.2 (C-6), 128.9 (C-4), 130.3 (C-2), 133.0 (C-3), 136.5 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}$ [(M-Cl) $^+$]:
ber. 142.0424
gef. 142.0416

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.7.12 (4-Chlorphenyl)methanamin Hydrochlorid (**88r**·HCl)



88r·HCl
 $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}$
M = 178.06 g/mol

Dargestellt aus 4-Chlorbenzonnitril (**86r**, 28 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit [**27a**] $^+$ [BARF_4] $^-$ (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88r**·HCl (36 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

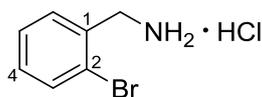
^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 4.00 (q, $^3J_{\text{CH},\text{NH}}$ = 5.4 Hz, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 7.47 (d, $^3J_{\text{H-Ar},\text{H-Ar}}$ = 8.6 Hz, 2H, H-3), 7.55 (d, $^3J_{\text{H-Ar},\text{H-Ar}}$ = 8.6 Hz, 2H, H-2), 8.61 (s_{br}, 3H, $\underline{\text{N}}\text{H}_2\cdot\text{HCl}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 41.3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$), 128.4 (2C, C-3), 131.0 (2C, C-2), 133.1 (C-4), 133.1 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}$ [(M-Cl) $^+$]:
ber. 142.0424
gef. 142.0418

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[149c]

3.7.13 (2-Bromphenyl)methanamin Hydrochlorid (**88s**·HCl)



88s·HCl
 C_7H_9BrClN
 $M = 222.51 \text{ g/mol}$

Dargestellt aus 2-Brombenzonnitril (**86s**, 36 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BARF₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 μmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et₂O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et₂O, 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88s**·HCl (44 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

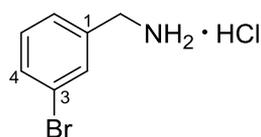
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 4.10 (s, 2H, CH₂NH), 7.33 (m_c, 1H, H-3), 7.46 (m_c, 1H, H-4), 7.63–7.72 (m, 2H, H-5, H-6), 8.77 (s_{br}, 3H, NH₂·HCl).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 41.9 (C-CH₂NH), 123.3 (C-2), 128.0 (C-4), 130.4 (2C, C-3, C-6), 132.7 (C, C-5), 133.3 (C-1).

HRMS (ESI) für C ₇ H ₉ BrN [(M-Cl) ⁺]:	ber.	185.9918
	gef.	185.9914

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[147c]

3.7.14 (3-Bromphenyl)methanamin Hydrochlorid (**88t**·HCl)



88t·HCl
 C_7H_9BrClN
 $M = 222.51 \text{ g/mol}$

Dargestellt aus 3-Brombenzonitril (**86t**, 36 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit **[27a]⁺[BARF₄]⁻** (2.9 mg, 2.0 μmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et₂O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et₂O, 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88t**·HCl (44 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

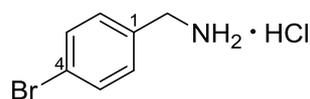
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 4.01 (m_c, 2H, CH₂N), 7.34–7.40 (m, 1H, H-4), 7.49–7.60 (m, 2H, H-5, H-6), 7.78 (s, 1H, H-2), 8.64 (s_{br}, 3H, NH₂·HCl).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 41.4 (CH₂NH₂·HCl), 121.6 (C-3), 128.1 (C-6), 130.6 (C-4), 131.2 (C-5), 131.7 (C-2), 136.8 (C-1).

HRMS (ESI) für C ₇ H ₉ BrN [(M-Cl) ⁺]:	ber.	185.9918
	gef.	185.9914

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[179]

3.7.15 (4-Bromphenyl)methanamin Hydrochlorid (**88u**·HCl)



88u·HCl
C₇H₉BrClN
M = 222.51

Dargestellt aus 4-Brombenzonitril (**86u**, 36 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 0.14 g, 0.15 mL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) mit **[27a]⁺[BARF₄]⁻** (2.9 mg, 2.0 μmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et₂O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et₂O, 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88u**·HCl (44 mg, 99%) als weißer Feststoff erhalten.

^[179] C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, W. Baumann, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4111.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 3.98$ (m, 2H, CH_2N), 7.45–7.50 (m, 2H, H-2), 7.59–7.63 (m, 2H, H-3), 8.63 (s_{br}, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 41.4$ (CH_2N), 121.7 (C-4), 131.3 (2C, C-3), 131.4 (2C, C-2), 133.5 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_7\text{H}_9\text{BrN} [(M-\text{Cl})^+]$:	ber.	185.9918
	gef.	185.9912

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.7.16 Ethanamin Hydrochlorid (**88v**·HCl)

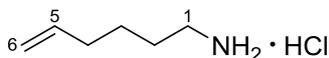


Dargestellt aus Acetonitril (**86v**, 17 mg, 21 μL , 0.40 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 0.12 g, 0.13 mL, 0.84 mmol, 2.1 Äquiv.) mit $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ (5.7 mg, 4.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88v**·HCl (11 mg, 34%) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 1.16$ (t, $^3J_{\text{CH,CH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 2.81 (qq, $^3J_{\text{CH,CH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{CH,NH}} = 5.7$ Hz, 2H, CH_2N), 8.50 (s_{br}, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 11.5$ (CH_3), 33.0 (CH_2N).

HRMS (EI, 70 eV) für $\text{C}_2\text{H}_8\text{N} [(M-\text{Cl})^+]$:	ber.	66.0105
	gef.	66.0101

3.7.17 Hex-5-en-1-amin Hydrochlorid (**88w**·HCl)**88w**·HClC₆H₁₄N

M = 135.64 g/mol

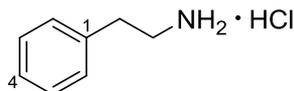
Dargestellt aus Hex-5-ennitril (**86w**, 19 mg, 29 μ L, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me₂PhSiH (**15a**, 57 mg, 65 μ L, 0.42 mmol, 2.1 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BARF₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et₂O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et₂O, 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88w**·HCl (27 mg, 98%) als weißer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 1.40 (m_c, 2H, H-3), 1.56 (m_c, 2H, H-2), 2.03 (m_c, 2H, H-4), 2.70–2.80 (m, 2H, H-1), 5.00 (m_c, 2H, H-6), 5.97 (ddt, ³J_{H-5,H-6} = 17.3 Hz, ³J_{H-5,H-6} = 10.3 Hz, ³J_{H-5,H-4} = 6.7 Hz, 1H, H-5), 8.01 (s_{br}, 3H, NH₂·HCl).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ /ppm = 25.0 (C-3), 26.4 (C-2), 32.6 (C-4), 38.5 (C-1), 115.1 (C-6), 138.2 (C-5).

HRMS (EI, 70 eV) für C ₂ H ₈ N [(M–Cl) ⁺]:	ber.	100.1126
	gef.	100.1120

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[180]

3.7.18 2-Phenylethan-1-amin Hydrochlorid (**88x**·HCl)**88x**·HClC₈H₁₂N

M = 157.64 g/mol

^[180] S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8809–8814.

Dargestellt aus 2-Phenylacetonitril (**86x**, 24 mg, 24 μ L, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 57 mg, 65 μ L, 0.42 mmol, 2.1 Äquiv.) mit $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ (2.9 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88x**·HCl (22 mg, 68%) als weißer Feststoff erhalten.

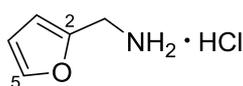
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm = 2.87–2.94 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.96–3.05 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$), 7.22–7.28 (m, 3H, H-2, H-4), 7.30–7.37 (m, 2H, H-3), 8.18 (s_{br}, 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ/ppm = 32.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{N}$), 39.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$), 126.7 (C-4), 128.6 (2C, C-2)*, 128.6 (2C, C-3)*, 137.4 (C-1).

HRMS (EI, 70 eV) für $\text{C}_2\text{H}_8\text{N} [(M-\text{Cl})^+]$:	ber.	122.0970
	gef.	122.0962

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.7.19 Furan-2-ylmethanamin Hydrochlorid (**88y**·HCl)



88y·HCl
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{ClNO}$
 $M = 133.58 \text{ g/mol}$

Dargestellt aus Furan-2-carbonitril (**86y**, 19 mg, 18 μ L, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (**15a**, 57 mg, 65 μ L, 0.42 mmol, 2.1 Äquiv.) mit $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ (2.9 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 4**. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Et_2O (1.0 mL) gelöst und HCl (2.0M in Et_2O , 1.0 mL, 10 Äquiv.) zugegeben. Nach Rühren der entstandenen Suspension für 1 h bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde die Titelverbindung **88y**·HCl (21 mg, 78%) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 4.06$ (m_c , 2H, CH_2NH), 6.48–5.51 (m , 1H, H-4), 6.54–6.56 (m , 1H, H-3), 7.73 (m_c , 1H, H-5), 8.50 (s_{br} , 3H, $\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$).

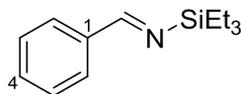
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 34.9$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$), 110.2 (C-3), 110.9 (C-4), 143.6 (C-5), 147.6 (C-2).

HRMS: Das Produkt konnte weder durch EI noch ESI Messungen detektiert werden.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[149c]

3.8 Partielle Reduktion von Nitrilen zu Iminen katalysiert durch [27a]⁺[BAr^F₄]⁻

3.8.1 1-Phenyl-*N*-(triethylsilyl)methanimin (87ac)



87ac

C₁₃H₂₁NSi

M = 219.40 g/mol

Dargestellt aus Benzonitril (**86a**, 21 mg, 21 μ L, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et₃SiH (**15c**, 47 mg, 64 μ L, 0.40 mmol, 2.0 Äquiv.) mit [27a]⁺[BAr^F₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 5**. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte die Bildung der Titelverbindung **87ac** (91%).

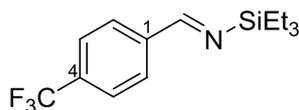
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 0.80 (m_c, 6H, (CH₃CH₂)₃SiN), 1.04 (m_c, 9H, (CH₃CH₂)₃SiN), 7.44–7.49 (m, 3H, H-2, H-4), 7.80–7.85 (m, 2H, H-3), 9.08 (s, 1H, NCH).
CH₃CH₂)₃SiN überlappt mit (CH₃CH₂)₃SiH

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 4.1 (3C, (CH₃CH₂)₃SiN), 7.2 (3C, (CH₃CH₂)₃SiN), 128.7 (2C, C-2)*, 129.0 (2C, C-3)*, 131.6 (C-4), 139.7 (C-1), 169.1 (CN).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 8.5.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

3.8.2 *N*-(Triethylsilyl)-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)methanimin (87hc)



87hc

C₁₄H₂₀F₃NSi

M = 287.40 g/mol

Dargestellt aus 4-(Trifluormethyl)benzonnitril (**86h**, 34 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et₃SiH (**15b**, 47 mg, 64 µL, 0.40 mmol, 2.0 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BAr^F₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 µmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 5**. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte die Bildung der Titelverbindung **87hc** (92%).

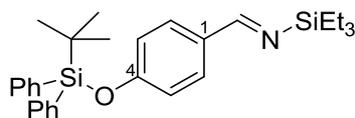
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.79 (m_c, 6H, (CH₃CH₂)₃SiN), 1.04 (m_c, 9H, (CH₃CH₂)₃SiN), 7.44 (m_c, 2H, H-2), 7.77 (m_c, 2H, H-3), 9.04 (s, 1H, NCH).

CH₃CH₂)₃SiN überlappt mit (CH₃CH₂)₃SiH

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 4.1 (3C, (CH₃CH₂)₃SiN), 7.3 (3C, (CH₃CH₂)₃SiN), 125.2 (q, ¹J_{C,F} = 272.6 Hz, CF₃), 128.6 (q, ²J_{C-4,F} = 31.2 Hz, C-4), 129.3 (2C, C-3), 130.0 (2C, C-2), 137.6 (C-1), 167.5 (CN).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 8.8.

3.8.3 1-(4-((*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)phenyl)-*N*-(triethylsilyl)methanimin (**87oc**)



87oc

C₂₉H₃₉NOSi₂

M = 473.81 g/mol

Dargestellt aus 4-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)benzonnitril (**86o**, 72 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et₃SiH (**15b**, 47 mg, 64 µL, 0.40 mmol, 2.0 Äquiv.) mit [**27a**]⁺[BAr^F₄]⁻ (2.9 mg, 2.0 µmol, 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 5**. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte die Bildung der Titelverbindung **87oc** (90%).

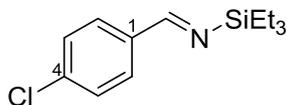
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.77 (m_c, 6H, (CH₃CH₂)₃SiN), 1.03 (m_c, 9H, (CH₃CH₂)₃SiN), 1.18 (s, 9H, SiC(CH₃)₃), 6.89 (m_c, 2H, H-3), 7.42–7.46 (m, 4H, H-Ar), 7.47–7.51 (m, 2H, H-Ar), 7.61 (m_c, 2H, H-2), 7.78–7.81 (m, 4H, H-Ar), 8.96 (s, 1H, NCH).

CH₃CH₂)₃SiN überlappt mit (CH₃CH₂)₃SiH

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 4.2 (3C, (CH₃CH₂)₃SiN), 7.3 (3C, (CH₃CH₂)₃SiN), 19.9 (SiC(CH₃)₃), 26.8 (3C, SiC(CH₃)₃), 120.3 (2C, C-3), 128.4 (4C, C-Ar), 130.2 (2C, C-3), 130.6 (2C, C-Ar), 133.1 (2C, C_{quart}-Ar), 136.1 (4C, C-Ar), 138.2 (C-1), 159.0 (C-4), 168.2 (CN).

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.9$ (s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), -5.2 (s, SiO).

3.8.4 1-(4-Chlorphenyl)-*N*-(triethylsilyl)methanimin (**87rc**)



87rc

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClNSi}$

$M = 253.85$ g/mol

Dargestellt aus 4-Chlorbenzonnitril (**86r**, 28 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et_3SiH (**15b**, 47 mg, 64 μL , 0.40 mmol, 2.0 Äquiv.) mit **[27a]⁺[BAR^F₄]⁻** (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 5**. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte die Bildung der Titelverbindung **87rc** (99%).

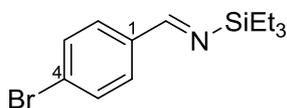
^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.80$ (m_c , 6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), 1.04 (m_c , 9H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), 7.73 (d, 2H, H-3)*, 7.95 (s, 2H, H-2)*, 9.11 (s, 1H, NCH).

$\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$ überlappt mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 4.0$ (3C, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), 7.2 (3C, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), 126.0 (m, 2C, C-3)*, 129.0 (2C, C-2)*, 132.9 (m, C-4), 142.5 (C-1), 167.4 (CN).

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 9.3$.

3.8.5 1-(4-Bromphenyl)-*N*-(triethylsilyl)methanimin (**87uc**)



87uc

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BrNSi}$

$M = 298.30$ g/mol

Dargestellt aus 4-Brombenzonnitril (**86u**, 37 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et_3SiH (**15b**, 47 mg, 64 μL , 0.40 mmol, 2.0 Äquiv.) mit **[27a]⁺[BAR^F₄]⁻** (2.9 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) gemäß **AAV 5**. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte die Bildung der Titelverbindung **87uc** (99%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.79$ (m, 6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), 1.04 (m, 9H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), 7.60 (m, 2H, H-2), 7.70 (m, 2H, H-3), 9.01 (s, 1H, NCH).

$\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$ überlappt mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 4.1$ (3C, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), 7.2 (3C, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiN}$), 126.1 (C-4), 130.2 (2C, C-3), 132.2 (2C, C-2), 138.6 (C-1), 167.6 (CN).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 8.9$.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[151]

ANHANG

A1 KRISTALLSTRUKTURDATEN

A1.1 Rutheniumchloridkomplex ($R,^{Ru}RS$)-49

Strukturanalyse cu-1712

S.Wübbolt / Prof. Oestreich

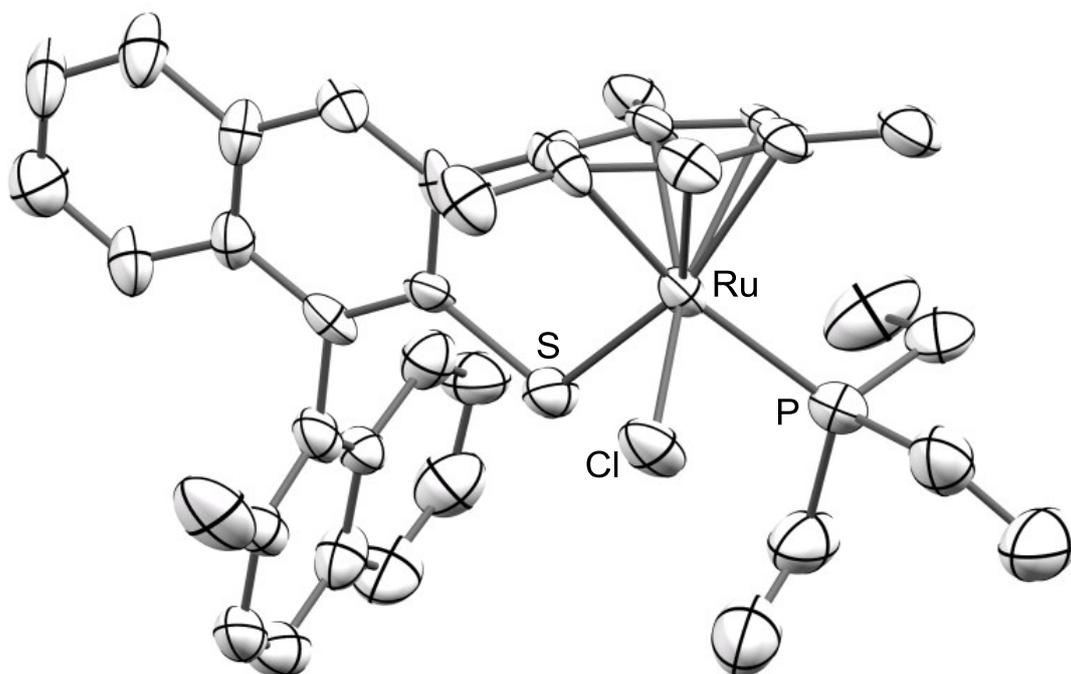


Abbildung A1.1: Molekülstruktur von ($R,^{Ru}RS$)-49.^[93]

Tabelle A1.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für cu-1712

Identification code	cu-1712	
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₀ Cl P Ru S	
Formula weight	672.23	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 12.4883(3) Å	α = 90°.
	b = 17.7512(5) Å	β = 91.817(2)°.
	c = 14.3426(3) Å	γ = 90°.
Volume	3177.90(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.405 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.023 mm ⁻¹	
F(000)	1392	
Crystal size	0.09 x 0.08 x 0.02 mm ³	

Theta range for data collection	3.08 to 67.49°.
Index ranges	-14<=h<=14, -21<=k<=21, -14<=l<=17
Reflections collected	21922
Independent reflections	10941 [R(int) = 0.0851]
Completeness to theta = 67.46°	100%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. transmission	0.8890 und 0.6132
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10941 / 179 / 798
Goodness-of-fit on F ²	0.999
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1371
R indices (all data)	R1 = 0.0812, wR2 = 0.1565
Absolute structure parameter	-0.039(13)
Largest diff. peak und hole	1.029 und -0.637 e.Å ⁻³

Tabelle A1.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) und equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for cu-1712. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	9476(1)	7499(1)	3964(1)	28(1)
Ru(2)	1787(1)	1719(1)	1067(1)	33(1)
S(1)	10862(2)	7035(1)	3016(2)	35(1)
S(2)	3242(2)	2387(2)	1790(2)	46(1)
P(1)	9102(2)	6237(1)	4339(2)	39(1)
P(2)	866(3)	2870(2)	877(2)	50(1)
Cl(1)	8266(2)	7339(2)	2636(2)	50(1)
Cl(2)	982(2)	1653(2)	2573(1)	52(1)
C(1)	10636(7)	8348(5)	4288(5)	31(2)
C(2)	9802(8)	8732(5)	3799(6)	33(2)
C(3)	8758(9)	8629(6)	4134(7)	44(3)
C(4)	8522(8)	8210(6)	4942(7)	43(2)
C(5)	9393(8)	7859(5)	5423(6)	35(2)
C(6)	10449(7)	7936(5)	5134(5)	29(2)
C(7)	9955(10)	9128(6)	2884(7)	52(3)
C(8)	7400(8)	8147(7)	5279(8)	54(3)
C(9)	11389(8)	7601(6)	5709(6)	43(2)
C(10)	11729(7)	8313(5)	3876(5)	30(2)
C(11)	11918(7)	7668(5)	3283(5)	30(2)
C(12)	12910(7)	7568(6)	2897(5)	34(2)
C(13)	13748(8)	8108(6)	3078(6)	39(2)
C(14)	13535(8)	8771(5)	3615(6)	33(2)
C(15)	12501(7)	8838(5)	4017(6)	31(2)
C(16)	14791(8)	8033(7)	2709(7)	50(3)
C(17)	15544(8)	8564(7)	2865(7)	53(3)
C(18)	15317(9)	9231(8)	3376(8)	57(3)

C(19)	14353(9)	9325(7)	3759(7)	48(3)
C(20)	13090(8)	6909(6)	2299(7)	42(2)
C(21)	12974(9)	6979(8)	1343(7)	58(3)
C(22)	13180(20)	6240(15)	840(20)	49(2)
C(23)	13440(20)	5589(15)	1260(20)	50(2)
C(24)	13540(20)	5535(15)	2271(17)	49(2)
C(25)	13767(19)	4887(14)	2710(20)	49(2)
C(26)	13914(18)	4831(14)	3687(18)	48(2)
C(27)	13800(18)	5539(13)	4288(17)	47(2)
C(28)	13580(20)	6195(15)	3782(17)	46(2)
C(22A)	13090(20)	6474(13)	670(20)	48(2)
C(23A)	13320(20)	5777(17)	968(18)	49(2)
C(24A)	13480(20)	5608(14)	1883(18)	48(2)
C(25A)	13679(19)	4866(13)	2200(18)	49(2)
C(26A)	13753(19)	4720(15)	3182(19)	48(2)
C(27A)	13672(18)	5311(14)	3853(18)	47(2)
C(28A)	13420(20)	5983(14)	3497(18)	47(2)
C(29)	13373(9)	6211(7)	2680(9)	57(3)
C(30)	12621(11)	7734(8)	921(7)	67(4)
C(31)	9940(11)	5792(7)	5234(7)	59(3)
C(32)	11113(10)	5647(7)	4957(8)	61(3)
C(33)	9144(9)	5577(6)	3364(7)	45(3)
C(34)	8922(11)	4755(6)	3616(9)	61(3)
C(35)	7787(10)	6082(7)	4833(9)	64(4)
C(36)	6852(10)	6273(9)	4207(10)	78(4)
C(37)	3046(8)	942(5)	700(6)	34(2)
C(38)	2236(8)	496(6)	1138(6)	36(2)
C(39)	1146(9)	570(5)	774(6)	40(2)
C(40)	888(8)	1006(6)	-3(6)	42(2)
C(41)	1717(7)	1424(5)	-421(5)	29(2)
C(42)	2792(7)	1400(6)	-104(5)	35(2)
C(43)	2492(10)	40(6)	2002(7)	52(3)
C(44)	-248(9)	1036(7)	-405(7)	54(3)
C(45)	3642(7)	1814(6)	-600(6)	40(2)
C(46)	4127(8)	1049(5)	1167(6)	35(2)
C(47)	4311(7)	1733(6)	1665(5)	32(2)
C(48)	5318(8)	1893(6)	2031(5)	36(2)
C(49)	6168(7)	1367(6)	1942(6)	37(2)
C(50)	5951(7)	672(6)	1480(7)	38(2)
C(51)	4935(8)	524(5)	1107(6)	36(2)
C(52)	7217(8)	1511(7)	2278(7)	51(3)
C(53)	8036(10)	1017(8)	2165(8)	61(3)
C(54)	7823(9)	332(7)	1728(9)	62(3)
C(55)	6814(9)	143(7)	1377(9)	53(3)
C(56)	5527(7)	2595(7)	2577(6)	42(3)
C(57)	5508(8)	2596(8)	3535(6)	49(3)
C(58)	5788(9)	3252(8)	4049(8)	56(3)

C(59)	6095(9)	3896(8)	3626(8)	59(3)
C(60)	6104(8)	3924(6)	2626(8)	49(3)
C(61)	5813(8)	3273(6)	2109(6)	39(2)
C(62)	6368(11)	4575(7)	2154(10)	67(3)
C(63)	6336(11)	4605(8)	1213(9)	64(3)
C(64)	6022(10)	3984(6)	674(8)	56(3)
C(65)	5793(8)	3313(6)	1114(7)	44(2)
C(66)	5177(12)	1879(9)	4038(7)	78(4)
C(67)	791(11)	3248(7)	-289(8)	60(3)
C(68)	1931(13)	3512(9)	-523(12)	90(5)
C(69)	1344(11)	3708(8)	1539(9)	72(4)
C(70)	1257(12)	3672(9)	2534(10)	83(4)
C(71)	-600(10)	2798(9)	1153(9)	71(4)
C(72)	-1236(13)	3523(11)	1129(13)	117(7)

Tabelle A1.3 Bond lengths [Å] for cu-1712.

Ru(1)-C(1)	2.131(8)	C(24)-C(25)	1.34(4)
Ru(1)-C(6)	2.183(8)	C(24)-C(29)	1.35(3)
Ru(1)-C(5)	2.194(8)	C(25)-C(26)	1.41(3)
Ru(1)-C(3)	2.214(11)	C(26)-C(27)	1.53(3)
Ru(1)-C(2)	2.239(9)	C(27)-C(28)	1.40(3)
Ru(1)-C(4)	2.255(9)	C(28)-C(29)	1.59(3)
Ru(1)-P(1)	2.355(3)	C(22A)-C(23A)	1.34(3)
Ru(1)-S(1)	2.382(2)	C(23A)-C(24A)	1.36(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.410(2)	C(24A)-C(25A)	1.41(3)
Ru(2)-C(37)	2.170(9)	C(24A)-C(29)	1.57(3)
Ru(2)-C(41)	2.197(7)	C(25A)-C(26A)	1.43(3)
Ru(2)-C(42)	2.203(8)	C(26A)-C(27A)	1.43(3)
Ru(2)-C(39)	2.226(9)	C(27A)-C(28A)	1.33(3)
Ru(2)-C(38)	2.243(10)	C(28A)-C(29)	1.24(3)
Ru(2)-C(40)	2.259(9)	C(31)-C(32)	1.551(17)
Ru(2)-P(2)	2.357(3)	C(33)-C(34)	1.531(14)
Ru(2)-S(2)	2.380(2)	C(35)-C(36)	1.490(19)
Ru(2)-Cl(2)	2.413(2)	C(37)-C(42)	1.438(12)
S(1)-C(11)	1.765(9)	C(37)-C(38)	1.444(13)
S(2)-C(47)	1.784(9)	C(37)-C(46)	1.500(13)
P(1)-C(31)	1.812(13)	C(38)-C(39)	1.448(14)
P(1)-C(33)	1.825(10)	C(38)-C(43)	1.507(13)
P(1)-C(35)	1.829(12)	C(39)-C(40)	1.387(14)
P(2)-C(67)	1.802(12)	C(40)-C(41)	1.421(14)
P(2)-C(69)	1.852(13)	C(40)-C(44)	1.516(14)
P(2)-C(71)	1.890(13)	C(41)-C(42)	1.405(13)
C(1)-C(2)	1.412(13)	C(42)-C(45)	1.490(12)
C(1)-C(6)	1.443(11)	C(46)-C(51)	1.378(14)
C(1)-C(10)	1.506(13)	C(46)-C(47)	1.422(13)
C(2)-C(3)	1.415(15)	C(47)-C(48)	1.377(12)
C(2)-C(7)	1.506(13)	C(48)-C(49)	1.423(14)

C(3)-C(4)	1.416(15)	C(48)-C(56)	1.491(14)
C(4)-C(5)	1.414(14)	C(49)-C(52)	1.404(13)
C(4)-C(8)	1.501(14)	C(49)-C(50)	1.422(14)
C(5)-C(6)	1.402(13)	C(50)-C(51)	1.386(13)
C(6)-C(9)	1.533(12)	C(50)-C(55)	1.441(15)
C(10)-C(15)	1.352(13)	C(52)-C(53)	1.362(16)
C(10)-C(11)	1.450(12)	C(53)-C(54)	1.388(18)
C(11)-C(12)	1.384(12)	C(54)-C(55)	1.385(16)
C(12)-C(13)	1.436(14)	C(56)-C(57)	1.375(12)
C(12)-C(20)	1.472(14)	C(56)-C(61)	1.429(16)
C(13)-C(16)	1.428(14)	C(57)-C(58)	1.416(17)
C(13)-C(14)	1.436(15)	C(57)-C(66)	1.526(18)
C(14)-C(19)	1.428(14)	C(58)-C(59)	1.355(18)
C(14)-C(15)	1.436(14)	C(59)-C(60)	1.435(15)
C(16)-C(17)	1.344(16)	C(60)-C(62)	1.385(17)
C(17)-C(18)	1.427(17)	C(60)-C(61)	1.414(14)
C(18)-C(19)	1.350(16)	C(61)-C(65)	1.428(13)
C(20)-C(21)	1.380(15)	C(62)-C(63)	1.351(18)
C(20)-C(29)	1.396(15)	C(63)-C(64)	1.396(17)
C(21)-C(22A)	1.33(3)	C(64)-C(65)	1.382(16)
C(21)-C(22)	1.52(3)	C(67)-C(68)	1.547(18)
C(21)-C(30)	1.529(18)	C(69)-C(70)	1.436(17)
C(22)-C(23)	1.34(3)	C(71)-C(72)	1.51(2)
C(23)-C(24)	1.46(3)		

Table A1.4 Bond angles [°] for cu-1712.

C(1)-Ru(1)-C(6)	39.1(3)	C(13)-C(12)-C(20)	120.8(9)
C(1)-Ru(1)-C(5)	68.8(3)	C(16)-C(13)-C(12)	122.6(10)
C(6)-Ru(1)-C(5)	37.3(3)	C(16)-C(13)-C(14)	117.5(10)
C(1)-Ru(1)-C(3)	67.0(4)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(9)
C(6)-Ru(1)-C(3)	79.1(4)	C(19)-C(14)-C(15)	122.2(10)
C(5)-Ru(1)-C(3)	66.4(4)	C(19)-C(14)-C(13)	119.9(10)
C(1)-Ru(1)-C(2)	37.6(3)	C(15)-C(14)-C(13)	117.9(8)
C(6)-Ru(1)-C(2)	68.6(3)	C(10)-C(15)-C(14)	121.9(9)
C(5)-Ru(1)-C(2)	80.2(3)	C(17)-C(16)-C(13)	121.0(12)
C(3)-Ru(1)-C(2)	37.0(4)	C(16)-C(17)-C(18)	121.2(11)
C(1)-Ru(1)-C(4)	80.7(4)	C(19)-C(18)-C(17)	120.4(11)
C(6)-Ru(1)-C(4)	67.4(4)	C(18)-C(19)-C(14)	120.0(11)
C(5)-Ru(1)-C(4)	37.0(4)	C(21)-C(20)-C(29)	119.1(11)
C(3)-Ru(1)-C(4)	36.9(4)	C(21)-C(20)-C(12)	119.6(10)
C(2)-Ru(1)-C(4)	67.7(4)	C(29)-C(20)-C(12)	121.3(9)
C(1)-Ru(1)-P(1)	139.6(3)	C(22A)-C(21)-C(20)	130.8(16)
C(6)-Ru(1)-P(1)	105.8(2)	C(22A)-C(21)-C(22)	18.7(16)
C(5)-Ru(1)-P(1)	92.5(3)	C(20)-C(21)-C(22)	112.1(15)
C(3)-Ru(1)-P(1)	138.9(3)	C(22A)-C(21)-C(30)	109.7(14)
C(2)-Ru(1)-P(1)	172.7(2)	C(20)-C(21)-C(30)	119.4(10)
C(4)-Ru(1)-P(1)	106.1(3)	C(22)-C(21)-C(30)	128.4(13)
C(1)-Ru(1)-S(1)	82.4(3)	C(23)-C(22)-C(21)	125(2)

C(6)-Ru(1)-S(1)	99.5(2)	C(22)-C(23)-C(24)	121(3)
C(5)-Ru(1)-S(1)	134.6(3)	C(25)-C(24)-C(29)	126(2)
C(3)-Ru(1)-S(1)	132.9(3)	C(25)-C(24)-C(23)	122(2)
C(2)-Ru(1)-S(1)	98.1(3)	C(29)-C(24)-C(23)	111(2)
C(4)-Ru(1)-S(1)	163.1(3)	C(24)-C(25)-C(26)	123(2)
P(1)-Ru(1)-S(1)	87.36(9)	C(25)-C(26)-C(27)	119(2)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	131.3(2)	C(28)-C(27)-C(26)	114(2)
C(6)-Ru(1)-Cl(1)	165.8(2)	C(27)-C(28)-C(29)	124(2)
C(5)-Ru(1)-Cl(1)	137.8(3)	C(21)-C(22A)-C(23A)	114(2)
C(3)-Ru(1)-Cl(1)	87.0(3)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	123(3)
C(2)-Ru(1)-Cl(1)	98.3(2)	C(23A)-C(24A)-C(25A)	123(3)
C(4)-Ru(1)-Cl(1)	103.1(3)	C(23A)-C(24A)-C(29)	123(2)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.77(10)	C(25A)-C(24A)-C(29)	115(2)
S(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.53(8)	C(24A)-C(25A)-C(26A)	119(2)
C(37)-Ru(2)-C(41)	67.6(3)	C(27A)-C(26A)-C(25A)	122(2)
C(37)-Ru(2)-C(42)	38.4(3)	C(28A)-C(27A)-C(26A)	115(2)
C(41)-Ru(2)-C(42)	37.2(3)	C(29)-C(28A)-C(27A)	131(2)
C(37)-Ru(2)-C(39)	68.3(4)	C(28A)-C(29)-C(24)	96.8(18)
C(41)-Ru(2)-C(39)	66.1(3)	C(28A)-C(29)-C(20)	131.6(15)
C(42)-Ru(2)-C(39)	80.3(4)	C(24)-C(29)-C(20)	131.1(15)
C(37)-Ru(2)-C(38)	38.1(3)	C(28A)-C(29)-C(24A)	117.6(17)
C(41)-Ru(2)-C(38)	79.4(3)	C(24)-C(29)-C(24A)	20.9(13)
C(42)-Ru(2)-C(38)	68.8(4)	C(20)-C(29)-C(24A)	110.2(13)
C(39)-Ru(2)-C(38)	37.8(4)	C(28A)-C(29)-C(28)	19.1(15)
C(37)-Ru(2)-C(40)	80.0(4)	C(24)-C(29)-C(28)	113.0(17)
C(41)-Ru(2)-C(40)	37.1(4)	C(20)-C(29)-C(28)	115.8(13)
C(42)-Ru(2)-C(40)	67.7(3)	C(24A)-C(29)-C(28)	133.8(16)
C(39)-Ru(2)-C(40)	36.0(4)	C(32)-C(31)-P(1)	114.9(7)
C(38)-Ru(2)-C(40)	66.9(4)	C(34)-C(33)-P(1)	114.9(7)
C(37)-Ru(2)-P(2)	151.4(2)	C(36)-C(35)-P(1)	115.4(9)
C(41)-Ru(2)-P(2)	95.2(3)	C(42)-C(37)-C(38)	121.2(9)
C(42)-Ru(2)-P(2)	115.0(3)	C(42)-C(37)-C(46)	117.3(8)
C(39)-Ru(2)-P(2)	127.0(3)	C(38)-C(37)-C(46)	120.5(8)
C(38)-Ru(2)-P(2)	164.8(3)	C(42)-C(37)-Ru(2)	72.0(5)
C(40)-Ru(2)-P(2)	100.2(3)	C(38)-C(37)-Ru(2)	73.7(6)
C(37)-Ru(2)-S(2)	82.7(2)	C(46)-C(37)-Ru(2)	117.3(6)
C(41)-Ru(2)-S(2)	123.3(2)	C(37)-C(38)-C(39)	117.2(8)
C(42)-Ru(2)-S(2)	90.8(2)	C(37)-C(38)-C(43)	121.3(9)
C(39)-Ru(2)-S(2)	143.5(3)	C(39)-C(38)-C(43)	121.2(9)
C(38)-Ru(2)-S(2)	106.0(2)	C(37)-C(38)-Ru(2)	68.2(5)
C(40)-Ru(2)-S(2)	158.5(3)	C(39)-C(38)-Ru(2)	70.5(6)
P(2)-Ru(2)-S(2)	88.92(11)	C(43)-C(38)-Ru(2)	127.1(7)
C(37)-Ru(2)-Cl(2)	120.8(2)	C(40)-C(39)-C(38)	122.1(9)
C(41)-Ru(2)-Cl(2)	148.5(2)	C(40)-C(39)-Ru(2)	73.3(6)
C(42)-Ru(2)-Cl(2)	159.0(3)	C(38)-C(39)-Ru(2)	71.7(5)
C(39)-Ru(2)-Cl(2)	88.1(3)	C(39)-C(40)-C(41)	118.5(9)
C(38)-Ru(2)-Cl(2)	91.3(3)	C(39)-C(40)-C(44)	121.1(10)

C(40)-Ru(2)-Cl(2)	111.7(3)	C(41)-C(40)-C(44)	120.5(9)
P(2)-Ru(2)-Cl(2)	86.00(11)	C(39)-C(40)-Ru(2)	70.7(5)
S(2)-Ru(2)-Cl(2)	88.16(9)	C(41)-C(40)-Ru(2)	69.0(5)
C(11)-S(1)-Ru(1)	102.0(3)	C(44)-C(40)-Ru(2)	132.6(7)
C(47)-S(2)-Ru(2)	101.3(3)	C(42)-C(41)-C(40)	123.3(8)
C(31)-P(1)-C(33)	103.5(5)	C(42)-C(41)-Ru(2)	71.6(4)
C(31)-P(1)-C(35)	99.5(6)	C(40)-C(41)-Ru(2)	73.8(5)
C(33)-P(1)-C(35)	104.4(5)	C(41)-C(42)-C(37)	117.4(9)
C(31)-P(1)-Ru(1)	117.5(4)	C(41)-C(42)-C(45)	121.3(8)
C(33)-P(1)-Ru(1)	115.2(3)	C(37)-C(42)-C(45)	121.3(8)
C(35)-P(1)-Ru(1)	114.8(4)	C(41)-C(42)-Ru(2)	71.1(5)
C(67)-P(2)-C(69)	100.6(6)	C(37)-C(42)-Ru(2)	69.6(5)
C(67)-P(2)-C(71)	101.4(6)	C(45)-C(42)-Ru(2)	132.0(7)
C(69)-P(2)-C(71)	104.2(6)	C(51)-C(46)-C(47)	120.0(8)
C(67)-P(2)-Ru(2)	116.2(4)	C(51)-C(46)-C(37)	122.4(9)
C(69)-P(2)-Ru(2)	119.3(5)	C(47)-C(46)-C(37)	117.5(8)
C(71)-P(2)-Ru(2)	112.9(5)	C(48)-C(47)-C(46)	120.0(9)
C(2)-C(1)-C(6)	121.7(8)	C(48)-C(47)-S(2)	120.3(8)
C(2)-C(1)-C(10)	119.3(8)	C(46)-C(47)-S(2)	119.7(6)
C(6)-C(1)-C(10)	118.8(8)	C(47)-C(48)-C(49)	120.3(9)
C(2)-C(1)-Ru(1)	75.4(5)	C(47)-C(48)-C(56)	121.1(9)
C(6)-C(1)-Ru(1)	72.4(5)	C(49)-C(48)-C(56)	118.5(8)
C(10)-C(1)-Ru(1)	120.2(6)	C(52)-C(49)-C(50)	118.7(9)
C(1)-C(2)-C(3)	116.3(9)	C(52)-C(49)-C(48)	122.6(10)
C(1)-C(2)-C(7)	123.0(9)	C(50)-C(49)-C(48)	118.7(8)
C(3)-C(2)-C(7)	120.0(9)	C(51)-C(50)-C(49)	120.2(9)
C(1)-C(2)-Ru(1)	67.0(5)	C(51)-C(50)-C(55)	121.0(10)
C(3)-C(2)-Ru(1)	70.5(6)	C(49)-C(50)-C(55)	118.7(9)
C(7)-C(2)-Ru(1)	125.2(7)	C(46)-C(51)-C(50)	120.7(9)
C(2)-C(3)-C(4)	124.3(10)	C(53)-C(52)-C(49)	122.5(11)
C(2)-C(3)-Ru(1)	72.5(6)	C(52)-C(53)-C(54)	118.9(12)
C(4)-C(3)-Ru(1)	73.1(6)	C(55)-C(54)-C(53)	122.4(12)
C(5)-C(4)-C(3)	117.0(9)	C(54)-C(55)-C(50)	118.7(11)
C(5)-C(4)-C(8)	121.4(10)	C(57)-C(56)-C(61)	118.8(10)
C(3)-C(4)-C(8)	121.6(10)	C(57)-C(56)-C(48)	121.1(11)
C(5)-C(4)-Ru(1)	69.1(5)	C(61)-C(56)-C(48)	119.9(8)
C(3)-C(4)-Ru(1)	69.9(6)	C(56)-C(57)-C(58)	120.6(12)
C(8)-C(4)-Ru(1)	132.5(7)	C(56)-C(57)-C(66)	119.0(11)
C(6)-C(5)-C(4)	122.0(9)	C(58)-C(57)-C(66)	120.4(9)
C(6)-C(5)-Ru(1)	70.9(5)	C(59)-C(58)-C(57)	122.0(10)
C(4)-C(5)-Ru(1)	73.8(5)	C(58)-C(59)-C(60)	119.2(11)
C(5)-C(6)-C(1)	118.5(8)	C(62)-C(60)-C(61)	119.1(11)
C(5)-C(6)-C(9)	121.0(8)	C(62)-C(60)-C(59)	121.8(12)
C(1)-C(6)-C(9)	120.5(8)	C(61)-C(60)-C(59)	119.1(11)
C(5)-C(6)-Ru(1)	71.8(5)	C(60)-C(61)-C(65)	118.7(10)
C(1)-C(6)-Ru(1)	68.5(4)	C(60)-C(61)-C(56)	120.3(9)
C(9)-C(6)-Ru(1)	132.3(6)	C(65)-C(61)-C(56)	120.9(9)

C(15)-C(10)-C(11)	120.3(8)	C(63)-C(62)-C(60)	121.4(12)
C(15)-C(10)-C(1)	124.3(8)	C(62)-C(63)-C(64)	121.4(13)
C(11)-C(10)-C(1)	115.4(8)	C(65)-C(64)-C(63)	119.1(11)
C(12)-C(11)-C(10)	120.0(8)	C(64)-C(65)-C(61)	120.1(11)
C(12)-C(11)-S(1)	120.3(7)	C(68)-C(67)-P(2)	107.0(10)
C(10)-C(11)-S(1)	119.7(6)	C(70)-C(69)-P(2)	116.1(12)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(9)	C(72)-C(71)-P(2)	116.7(12)
C(11)-C(12)-C(20)	119.3(9)		

Tabelle A1.5 Bond Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for cu-1712.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}].$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	33(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
Ru(2)	30(1)	45(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	-6(1)
S(1)	36(1)	33(1)	37(1)	-8(1)	8(1)	-5(1)
S(2)	30(1)	59(2)	48(1)	-20(1)	-2(1)	-1(1)
P(1)	51(2)	27(1)	39(1)	-1(1)	14(1)	-5(1)
P(2)	54(2)	55(2)	42(1)	-14(1)	-6(1)	7(1)
Cl(1)	51(1)	58(2)	41(1)	-14(1)	-17(1)	10(1)
Cl(2)	49(1)	77(2)	30(1)	-3(1)	8(1)	-10(2)
C(1)	38(5)	29(5)	24(4)	0(3)	-3(4)	-18(4)
C(2)	43(5)	20(4)	36(5)	0(4)	-5(4)	3(4)
C(3)	38(6)	51(7)	43(6)	-9(5)	-3(5)	11(5)
C(4)	46(6)	40(6)	42(5)	-20(5)	2(5)	4(5)
C(5)	50(6)	28(5)	26(4)	-12(4)	2(4)	-12(4)
C(6)	38(5)	25(5)	24(4)	-6(3)	-8(4)	-4(4)
C(7)	65(7)	32(6)	60(6)	11(5)	-8(6)	-3(5)
C(8)	41(6)	55(7)	69(7)	-22(6)	12(5)	5(5)
C(9)	45(5)	48(7)	36(4)	15(4)	-3(4)	4(5)
C(10)	42(5)	21(4)	25(4)	6(3)	-1(4)	0(4)
C(11)	30(4)	35(6)	25(4)	4(3)	6(3)	-2(4)
C(12)	47(5)	34(5)	20(3)	5(4)	-5(3)	-1(5)
C(13)	35(5)	50(6)	32(4)	21(4)	-3(4)	-5(4)
C(14)	36(5)	26(5)	35(5)	11(4)	-10(4)	-2(4)
C(15)	37(5)	27(5)	29(4)	6(4)	1(4)	-3(4)
C(16)	38(6)	67(8)	45(5)	9(5)	0(5)	-3(5)
C(17)	28(5)	79(9)	53(6)	1(6)	1(5)	-7(5)
C(18)	44(6)	71(8)	56(6)	8(6)	0(5)	-20(6)
C(19)	48(6)	45(6)	50(6)	6(5)	-4(5)	-17(5)
C(20)	30(5)	47(7)	50(5)	3(4)	8(4)	-1(4)
C(21)	35(6)	91(10)	48(6)	-21(6)	20(5)	-12(6)
C(22)	44(4)	43(5)	59(6)	-10(5)	0(5)	0(4)

C(23)	44(4)	44(5)	61(6)	-9(4)	0(5)	0(4)
C(24)	41(4)	43(4)	62(6)	-8(4)	0(5)	-1(3)
C(25)	41(4)	43(4)	63(6)	-7(4)	-1(5)	-1(3)
C(26)	39(4)	41(5)	64(6)	-7(4)	-2(5)	-2(4)
C(27)	39(4)	40(5)	63(6)	-6(4)	-3(5)	-1(4)
C(28)	37(4)	40(5)	60(6)	-6(4)	-5(5)	0(4)
C(22A)	44(5)	41(5)	58(6)	-9(5)	-1(5)	-2(5)
C(23A)	44(4)	43(5)	60(6)	-8(4)	0(5)	0(4)
C(24A)	42(4)	43(4)	60(6)	-7(4)	1(5)	0(4)
C(25A)	41(4)	43(4)	62(6)	-6(4)	1(5)	-1(3)
C(26A)	40(4)	42(4)	62(6)	-6(4)	0(5)	0(3)
C(27A)	38(4)	41(5)	61(6)	-5(4)	-3(5)	0(4)
C(28A)	38(4)	41(5)	62(6)	-5(4)	-2(5)	0(4)
C(29)	33(6)	41(7)	98(9)	-3(6)	30(6)	6(5)
C(30)	73(9)	88(11)	40(6)	12(6)	10(6)	-3(7)
C(31)	88(9)	37(6)	53(6)	-4(5)	25(6)	0(6)
C(32)	78(9)	47(7)	58(7)	-2(6)	-11(6)	16(6)
C(33)	55(7)	36(6)	46(5)	-4(4)	21(5)	-3(5)
C(34)	71(9)	28(6)	86(8)	-8(6)	19(7)	-8(5)
C(35)	70(9)	44(7)	80(8)	-10(6)	38(7)	-18(6)
C(36)	55(8)	69(9)	111(11)	-30(9)	37(8)	-16(7)
C(37)	45(5)	21(4)	35(4)	-1(4)	-2(4)	-1(4)
C(38)	42(6)	35(5)	32(5)	2(4)	-12(4)	-12(4)
C(39)	55(7)	29(5)	37(5)	3(4)	1(5)	-16(5)
C(40)	38(5)	50(7)	39(5)	-21(5)	-6(4)	-4(5)
C(41)	40(5)	29(5)	17(3)	-9(3)	-6(3)	-4(4)
C(42)	38(5)	48(6)	20(4)	-9(4)	0(3)	-1(4)
C(43)	59(7)	52(7)	44(5)	13(5)	-6(5)	-14(6)
C(44)	52(7)	68(8)	42(5)	-19(5)	-5(5)	-7(6)
C(45)	38(5)	54(7)	28(4)	0(4)	9(4)	-10(5)
C(46)	39(5)	39(6)	27(4)	21(4)	-9(4)	1(4)
C(47)	36(4)	40(5)	20(3)	-7(4)	2(3)	-1(4)
C(48)	38(5)	46(6)	23(4)	-3(4)	-6(4)	-13(4)
C(49)	26(5)	49(6)	36(5)	7(4)	-2(4)	2(4)
C(50)	27(5)	37(6)	49(5)	14(4)	-3(4)	2(4)
C(51)	48(6)	20(5)	40(5)	3(4)	-12(4)	-7(4)
C(52)	45(6)	53(7)	52(6)	12(5)	-14(5)	8(5)
C(53)	49(7)	66(9)	68(7)	-8(6)	-8(6)	-2(6)
C(54)	42(6)	57(8)	86(8)	13(7)	-28(6)	12(6)
C(55)	47(7)	36(6)	74(7)	15(5)	-13(6)	6(5)
C(56)	25(4)	68(8)	33(4)	-8(5)	-3(3)	-1(5)
C(57)	34(5)	74(8)	38(5)	-9(5)	-1(4)	-6(5)
C(58)	36(6)	84(10)	47(6)	-20(6)	-8(5)	12(6)
C(59)	41(6)	77(9)	60(7)	-26(6)	2(5)	-2(6)
C(60)	37(6)	46(7)	63(6)	4(5)	-3(5)	2(5)
C(61)	32(5)	47(6)	37(5)	-13(4)	-5(4)	2(5)
C(62)	64(8)	49(8)	88(9)	-8(7)	-5(7)	-12(6)

C(63)	59(8)	63(9)	70(8)	3(6)	16(6)	2(6)
C(64)	75(8)	43(7)	50(6)	-10(5)	4(6)	2(6)
C(65)	38(5)	48(6)	47(5)	3(5)	8(4)	3(5)
C(66)	87(10)	108(13)	38(6)	11(6)	13(6)	-18(9)
C(67)	72(8)	39(7)	70(7)	-16(6)	-5(6)	6(6)
C(68)	88(12)	64(10)	122(13)	1(9)	47(10)	4(8)
C(69)	48(7)	76(10)	91(10)	-28(8)	2(7)	3(7)
C(70)	69(10)	84(11)	94(11)	3(9)	-5(8)	12(8)
C(71)	55(8)	104(12)	53(7)	-6(7)	1(6)	9(7)
C(72)	66(10)	135(17)	147(16)	-72(14)	-24(10)	24(10)

A2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

δ	chemische Verschiebung	ee	Enantiomerenüberschuss
λ	Wellenlänge	EI	Elektronenstoßionisation
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	ESI	Elektronensprayionisation
Å	Angström	Et	Ethyl
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	Fa.	Firma
Ac	Acetyl	FLP	"frustriertes" LEWIS-Säure/Base-Paar
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>	FT	<i>Fourier-Transformation</i>
Äquiv.	Äquivalente	g	Gramm
Ar	Aryl	GC	Gaschromatographie
Ar ^F	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	gef.	gefunden
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	Gew.-%	Gewichtsprozent
Aufl.	Auflage	h	Stunde(n)
ber.	berechnet	HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i>
Bn	Benzyl	HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
br	breit	HOESY	<i>Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl	HOMO	höchstes besetztes Orbital
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl	Hrsg.	Herausgeber
bzw.	beziehungsweise	HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
°C	Grad Celsius	Hz	Hertz
COSY	Correlationsspektroskopie	i	iso
Cys	Cystein	IR	Infrarotspektroskopie
d	Dublett oder Abstand	J	Kopplungskonstante
DC	Dünnschichtchromatographie		
DEPT	<i>Distortionless Enhancement Polarization Transfer</i>		
dest.	destilliert		
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid		
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan		
d.r.	Diastereomerenverhältnis		

kat.	katalytisch	q	Quartett
kcal	Kilokalorie	quart	quartär
konz.	konzentriert	quint	Quintett
L	Liter	R	organischer Rest
LB	LEWIS-Base	<i>rac</i>	racemisch
Lit.	Literatur	Ref.	Referenz
LS	LEWIS-Säure	R _f	Retardierungsfaktor
M	Metall, molare Masse oder Molekulation	RT	Raumtemperatur
M	molar	s	Singulett oder stark
<i>m</i>	<i>meta</i>	S.	Seite
m	Multipllett oder Meter	Sdp.	Siedepunkt
m _c	zentrosymmetrisches Multipllett	sept	Septett
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl	<i>Si</i>	Triorganosilylgruppe
mg	Milligramm	Smp.	Schmelzpunkt
MHz	Megahertz	t	Zeit oder Tripllett
min	Minute(n)	<i>t</i>	<i>tert</i>
mL	Milliliter	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
mm	Millimeter	TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
Mol-%	Molprozent	Tf	Trifluormethansulfonyl
MOM	Methoxymethyl	THF	Tetrahydrofuran
MS	Massenspektrometrie	t _R	Retentionszeit
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	t	Tripllett
nm	Nanometer	vgl.	vergleiche
NMR	Kernspinresonanz	w	schwach
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy	z.B.	zum Beispiel
o	<i>ortho</i>		
OTf	1,1,1-Trifluormethansulfonat		
p	<i>para</i>		
Ph	Phenyl		
ppm	parts per million		
<i>i</i> -Pr	Isopropyl		

A3 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [2] a) S. S. Penner, *Energy* **2006**, *31*, 33–43; b) S. E. Hosseini, M. A. Wahid, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *57*, 850–866.
- [3] X.-M. Zhang, J. W. Bruno, E. Enyinnaya, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4671–4678.
- [4] B. Darwent, *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules (NSRDS-NBS 31)*, National Bureau of Standards, Washington DC, **1970**.
- [5] *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [6] Für Übersichtsartikel zu Hydrosilylierung siehe: a) B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances in Advances in Silicon Science, Vol. 1* (Hrsg.: B. Marciniec), Springer, New York, **2009**; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Diverse Modes of Silane Activation for Hydrosilylation of Carbonyl Compounds in Modern Reduction Methods* (Hrsg.: P. G. Andersson, I. J. Munslow), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 183–207.
- [7] Für Übersichtsartikel zu Organosiliciumverbindungen siehe: a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**; b) L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**; d) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**.
- [8] a) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252; b) Lit. [7b]
- [9] Für einen Übersichtsartikel zur Si–H-Bindungsaktivierung siehe: M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260–2294.
- [10] Gute Erörterungen der unterschiedlichen Aktivierungskonzepte von Hydrosilanen bieten die Dissertationen von STAHL und KÖNIGS: a) T. Stahl, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2014**; b) C. D. F. Königs, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2014**.
- [11] Für Übersichtsartikel zur Aktivierung durch Radikale siehe: a) C. Chatgililoglu, *Organosilanes in Radical Chemistry*, Wiley, Chichester, **2004**; b) C. Chatgililoglu, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1229–1251; c) M. G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1527–1588; c)

- [12] Für Beispiele von Carbeninsertion in die Si–H-Bindung siehe: a) G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447; b) Q. Zhao, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, J.-P. Goddard, E. Lacôte, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9911–9914; c) D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881–8885; d) M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 6201–6208; e) K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton. Trans.* **2013**, *42*, 11035–11038; f) K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 3318–3325; g) C. Mohapatra, P. P. Samuel, B. Li, B. Niepötter, C. J. Schürmann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Maity, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1953–1955.
- [13] a) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 1–76; b) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262; c) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5216–5218; d) M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220.
- [14] a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448; b) M. Kira, L. C. Zhang in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K. Akiba), Wiley-VCH, New York, **1999**, 147–169; c) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 1727–1747; d) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.
- [15] Für Übersichtsartikel zur Aktivierung von Hydrosilanen mit Übergangsmetallkomplexen siehe: a) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435; b) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071; c) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- [16] Für Übersichtsartikel zur kooperativen Katalyse siehe: a) L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1258–1269; b) *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**; c) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273; d) H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814–1818.
- [17] Für einen Übersichtsartikel zu metallbasierten frustrierten LEWIS-Paaren siehe: S. R. Flynn, D. F. Wass, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2574–2581.
- [18] Für Übersichtsartikel zu Hydrogenasen siehe: a) D. Schilter, J. M. Camara, M. T. Huynh, S. Hammes-Schiffer, T. B. Rauchfuss, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8693–8749; b) W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081–4148; c) C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274; d) P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414–4435.
- [19] M. Winkler, J. Esselborn, T. Happe, *Biochim. Biophys. Acta.* **2013**, *1827*, 974–985.
- [20] Die Bindung ist durch die Elektronegativitätsdifferenz nach PAULING zwischen Silicium (EN = 1.9) und Wasserstoff (EN = 2.2) polarisiert.

- [21] Für inverse Beispiele, in denen eine [M]–Si-Bindung entsteht siehe: a) M. A. Rankin, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6390–6391; b) M. A. Rankin, D. F. MacLean, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. D. Lumsden, M. Stradiotto, *Organometallics* **2009**, *28*, 74–83; c) J. Weismann, V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14909–14912; d) J. Weismann, R. Waterman, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3846–3855; e) E. A. LaPierre, W. E. Piers, D. M. Spasyuk, D. W. Bi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1361–1364; f) C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9048–9051.
- [22] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) X. L. Luo, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527–2535; b) S. Bourg, R. J. P. Corriu, M. Enders, J. J. E. Moreau, *Organometallics* **1995**, *14*, 564–566; c) X. Verdaguer, U. E. W. Lange, M. T. Reding, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6784–6785; d) X. Liu, Z. Wu, Z. Peng, Y.-D. Wu, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5350–5351
- [23] Verwandt ist die Cu–H-Katalyse: S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504.
- [24] a) T. Ikariya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1–16; b) B. Zhao, Z. Han, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4744–4788.
- [25] Für Übersichtsartikel zu NOYORIS Katalysatoren für die asymmetrische Reduktion siehe: a) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 79–92; b) R. Soni, F. K. Cheung, G. C. Clarkson, J. E. D. Martins, M. A. Graham, M. Wills, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3290–3294; c) C. A. Sandoval, Y. Li, K. Ding, R. Noyori, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1801–1810; d) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393–406; e) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300–1308; f) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2201–2237; g) J.-P. Genet, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 908–918; h) R. N. T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73; i) S. Hashiguchi, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.
- [26] Für Übersichtsartikel zu NOYORIS Vortrag anlässlich der Nobelpreisverleihung siehe: a) R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 15–32; b) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.
- [27] a) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675–2676; für die Entwicklung der stabilen Präkatalysatoren siehe: b) H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703–1707.
- [28] In Abbildung 1.1 sind die stabileren Präkatalysatoren gezeigt.
- [29] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563.

- [30] Für einen Übersichtsartikel zu Transferhydrierungen siehe: D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.
- [31] Unter den bifunktionalen Katalysatoren für Transferhydrierungen haben sich besonders zwischen Diamin und aromatischem Ligand verbrückte Komplexe als effizient erwiesen: a) A. M. Hayes, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7318–7319; b) F. K. K. Cheung, A. M. Hayes, J. Hannedouche, A. S. Y. Yim, M. Wills, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3188–3197; c) D. J. Morris, A. M. Hayes, M. Wills, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7035–7044; d) R. Soni, K. E. Jolley, G. J. Clarkson, M. Wills, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5110–5113; e) R. Hodgkinson, V. Jurčík, A. Zanotti-Gerosa, H. G. Nedden, A. Blackaby, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2014**, *33*, 5517–5524.
- [32] Der aktive Katalysator kann auch *in situ* generiert werden, das System ist dann aber weniger effizient als mit präformierten Komplexen: Lit. [25b].
- [33] C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503.
- [34] a) P. A. Dub, N. J. Henson, R. L. Martin, J. C. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3505–3521; b) P. A. Dub, J. C. Gordon, *Dalton. Trans.* **2016**, *45*, 6756–6781; c) P. A. Dub, J. C. Gordon, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6635–6655.
- [35] Für eine kristallographische Momentaufnahme einer kooperativen Hydrosilanaktivierung mit einem Yttriumkomplex siehe: J. Zhou, J. Chu, Y. Zhang, G. Yang, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4243–4246.
- [36] a) M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445–1447; b) H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. D. Fryzuk, J. B. Love, W. W. Seidel, A. Albinati, T. F. Koetzle, W. T. Klooster, S. A. Mason, J. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 523–528.
- [37] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3234–3235.
- [38] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831–12841.
- [39] A. W. Kaplan, J. L. Polse, G. E. Ball, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11649–11662.
- [40] P. J. Tiong, A. Nova, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3147–3149.
- [41] Für ein Beispiel eines Rhenium–Nitrosyl-Systems, bei dem die Aktivierung über den Nitrosylsauerstoff erfolgt siehe : A. Llamazares, H. W. Schmalle, H. Berke, *Organometallics* **2001**, *20*, 5277–5288.
- [42] a) J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4056–4057; es folgten theoretische Untersuchungen: b) L. W. Chung, H. G. Lee, Z. Lin, Y.-D. Wu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6000–6009; sowie mechanistische Untersuchungen: c) K. A. Nolin, J. R. Krumper, M. D. Pluth, R. G. Bergman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14684–14696.

- [43] W.-Y. Chu, X. Zhou, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **2015**, *34*, 1619–1626.
- [44] U.-H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2048–2050.
- [45] a) Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, M. G. Kubinec, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4543–4544; b) Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1999**, *18*, 5502–5510.
- [46] Die gleiche Reaktivität wurde mit dem entsprechenden Titanoxokomplex beobachtet: T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2359–2361.
- [47] K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394–16406.
- [48] Y. Ohki, M. Sakamoto, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11610–11611.
- [49] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Kesenheimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1625–1635.
- [50] J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1178–1180.
- [51] Für eine Übersicht zu Rutheniumthiolatkomplexen für die Diwasserstoffaktivierung siehe Lit. [16a].
- [52] J. Tao, S. Li, *Dalton. Trans.* **2010**, *39*, 857–863.
- [53] M. Sakamoto, Y. Ohki, G. Kehr, G. Erker, K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2820–2824.
- [54] Lit. [16a]; für B–H-Aktivierung und Anwendung in der Katalyse siehe: a) Lit. [10a]; b) T. Stahl, K. Müther, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981.
- [55] Für die Aktivierung von Al–H- und Sn–H-Bindungen siehe: F. Forster, geplante Dissertation, Technische Universität Berlin, **2019**.
- [56] Für [27b]+[BArF4]– siehe: J. Hermeke, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9250–9254.
- [57] Für [27c]+[BArF4]– siehe: T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1248–1251.
- [58] Für einen luftstabilen dimeren Rutheniumthiolatcarbenkomplex siehe: S. Bähr, A. Simonneau, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, *35*, 925–928.
- [59] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334.
- [60] H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315.
- [61] Eine Übersicht zu Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen bietet: S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 52–59.

- [62] Dibenzosilole: a) L. Omann, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10276–10279; Benzosilolindole: b) L. Omann, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 767–776.
- [63] Silylenolether: C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2842–2845; *N*-Silylenanime: Lit. [56].
- [64] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506–1508.
- [65] T. T. Metsänen, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 543–546.
- [66] C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10076–10079.
- [67] N. Pollak, C. Dölle, M. Ziegler, *Biochem. J.* **2007**, *402*, 205–218.
- [68] Traditionell werden 1,4-Dihydropyridine über die HANTZSCH-Dihydropyridinsynthese dargestellt: L. Kürti, B. Czakó, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier Academic Press, Burlington, **2005**, S. 194–196.
- [69] a) B. D. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1925**, 215–216; b) B. D. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1937**, 300–302; c) A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1270; d) A. J. Birch, E. A. Karakhanov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 480–481
- [70] Für eine Übersicht von Hydrosilylierungen und Hydroborierungen von Pyridinen siehe: a) S. Park, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7720–7738; b) Lit. [10b].
- [71] D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387.
- [72] S. Bähr, geplante Dissertation, Technische Universität Berlin, **2018**.
- [73] Für Übersichtsartikel zu Komplexen mit metallzentrierter Chiralität siehe: a) E. B. Bauer, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3153–3167; b) C. Ganter, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 130–138; c) H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1194–1208.
- [74] Arbeiten von M. S. Maji während eines Postdoktorats im Arbeitskreis OESTREICH.
- [75] Für ausgewählte Übersichtsartikel über asymmetrische gegenanionvermittelte Katalyse (ACDC) siehe: a) M. Mahlau, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 518–533; b) R. J. Phipps, G. L. Hamilton, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 603–614.
- [76] Für Beispiele von Katalysatoren mit Binaphthylrückgrat aus dem Arbeitskreis OESTREICH siehe: a) M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414; b) J. Hermeke, M. Mewald, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 5097–5100; c) V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3358–3373; d) L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940–6943.
- [77] Der Komplex [(*R*)-**35**]+[BArF₄][–] ist gegenüber den Komplexen [**27a–c**]+[BArF₄][–] aufgrund der besseren Darstellung des Binaphthylgerüsts gedreht.

- [78] *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, 3. Aufl. (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich, M. Oestreich), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 65–132; S. 365–422.
- [79] J. Moseley, J. Renny, G. Lloyd-Jones, *Synthesis* **2008**, 661–689.
- [80] E. Tayama, A. Saito, T. Ooi, K. Maruoka, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8307–8312.
- [81] In einigen der dargestellten Verbindungen mit MOM-Schutzgruppe kann diese sehr säurelabil sein. Es wird daher empfohlen, bei Chromatographie an Kieselgel der mobilen Phase 1% Et₃N zuzusetzen.
- [82] E.-i. Negishi, T. Takahashi, A. O. King, *Org. Synth.* **1988**, *66*, 67–73.
- [83] Z. Cao, Y. Liu, Z. Liu, X. Feng, M. Zhuang, H. Du, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2164–2167.
- [84] S. Sengupta, M. Leite, D. S. Raslan, C. Quesnelle, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4066–4068.
- [85] Durch die geänderten Prioritäten ändert sich nach diesem Schritt der Stereodeskriptor von (S) nach (R).
- [86] C.-W. Yang, T.-H. Hsia, C.-C. Chen, C.-K. Lai, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4069–4072.
- [87] H. He, L.-Y. Chen, W.-Y. Wong, W.-H. Chan, A. W. M. Lee, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4181–4184.
- [88] a) P. García-García, F. Lay, P. García-García, C. Rabalakos, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4363–4366 sowie die entsprechende Hintergrundinformation; b) S. Cossu, G. F. Painter, D. Fabbri, G. Valle, O. De Lucchi, R. A. J. Smith, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6073.
- [89] Sdp. von Ethylenglykol: 197°C; Sdp. von Diethylenglykol: 245°C; Sdp. von Triglyme: 195°C; Sdp. von Triethylenglykol: 291°C.
- [90] In der Literatur wurden häufig DMA oder NMP als Lösungsmittel für NEWMAN-KWART-Umlagerungen mit Mikrowellenstrahlung verwendet. Für jüngere Beispiele siehe: a) J. D. Moseley, R. F. Sankey, O. N. Tang, J. P. Gilday, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4685–4689; b) J. D. Moseley, P. Lenden, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4120–4125; c) J. D. Moseley, P. Lenden, M. Lockwood, K. Ruda, J.-P. Sherlock, A. D. Thomson, J. P. Gilday, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 30–40; d) J. P. Gilday, P. Lenden, J. D. Moseley, B. G. Cox, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3130–3134.
- [91] Für Beispiele von katalysierten NEWMAN-KWART-Umlagerungen siehe: a) S. Brooker, G. B. Caygill, P. D. Croucher, T. C. Davidson, D. L. J. Clive, S. R. Magnuson, S. P. Cramer, C. Y. Ralston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3113–3121; b) J. N. Harvey, J. Jover, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, P. Murray, J. S. Renny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7612–7615; c) A. J. Perkowski, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15684–15687.
- [92] Im Gegensatz zum beschriebenen Thiolurethan (R)-**46** weisen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum vom Thionurethan (R)-**47** einen einfachen Signalsatz auf.

- [93] Die Einzelheiten der Syntheseroute ausgehend von (*R*)-Binol [(*R*)-**36**] können dem EXPERIMENTELLEN TEIL dieser Arbeit entnommen werden.
- [94] Die kristallographischen Daten können dem Anhang dieser Arbeit oder der CCDC Datenbank entnommen werden. Der Komplex (*R,RuS*)-**49** ist dort unter der Nummer CCDC-1515411 gelistet. In jeder Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle (*R,RuS*)-**49**. Zur Vereinfachung ist hier nur eines der beiden Moleküle dargestellt.
- [95] Die kristallographischen Daten können der CCDC Datenbank entnommen werden. Der Komplex **50a** ist dort unter der Nummer CCDC-679590 gelistet.
- [96] Für Beispiele von koordinativ ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexen mit Carborananionen siehe: Lit. [62b].
- [97] Für eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Si–H-Bindungsaktivierung mit anderen koordinativ ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexe siehe: Lit. [10a].
- [98] G. R. Sullivan in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: E. L. Eliel, N. L. Allinger), Wiley, Hoboken, **1973**.
- [99] Für jüngere Übersichtsartikel zur pharmakologischen Bedeutung und enantioselektiven Synthese von Isochinolinalkaloiden siehe: a) M. Chrzanowska, A. Grajewska, M. D. Rozwadowska, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12369–12465; b) M. Iranshahy, R. J. Quinn, M. Iranshahi, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 15900–15913; c) M. Chrzanowska, M. D. Rozwadowska, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3341–3370.
- [100] Lit. [66]; Beispiele sind im Kapitel 1.6 in der vorliegenden Arbeit aufgeführt.
- [101] K. Oshima, T. Ohmura, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3699–3702.
- [102] L. Süße, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Berlin, **2013**.
- [103] N. Gandhamsetty, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15176–15184.
- [104] Für Details siehe die Hintergrundinformation zu: Lit. [71].
- [105] J. Hermeke, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2015**.
- [106] Teile des Promotionsvorhabens sind bereits publiziert: S. Bähr, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 935–943.
- [107] Für eine genaue, durch Rechnungen unterstützte Untersuchung des Mechanismus der Hydrierung von Iminen katalysiert durch Rutheniumthiolatkomplexe siehe: A. Lefranc, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10009–10016.
- [108] Für einen Übersichtsartikel siehe: L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *324*, 123–139.
- [109] a) S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624; b) S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11512–11528; c) B. Karatas, S. Rendler, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1435–1440.

- [110] Für ein Highlight siehe: S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 248–250.
- [111] a) A. Weickgenannt, M. Mewald, T. W. T. Muesmann, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2223–2226; b) A. Weickgenannt, M. Mewald, M. Oestreich, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1497–1504.
- [112] X. Dong, A. Weickgenannt, M. Oestreich, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15547.
- [113] Für Übersichtsartikel zu katalytischer C–H-Silylierung siehe: a) C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975; b) Z. Xu, W.-S. Huang, J. Zhang, L.-W. Xu, *Synthesis* **2015**, *47*, 3645–3668; c) R. Sharma; R. Kumar; I. Kumar; B. Singh, U. Sharma, *Synthesis* **2015**, *47*, 2347–2366; d) Lit. [9].
- [114] T. Hiyama in *Organometallics in Synthesis* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Hoboken, **2013**, S. 373–544.
- [115] Die C(sp²)-H-Bindungssilylierungen werden im Kapitel 5 behandelt.
- [116] Für Beispiele von intramolekularen C(sp³)-H-Bindungssilylierungen siehe: a) E. M. Simmons, J. F. Hartwig, *Nature* **2012**, *483*, 70–73.; b) Y. Kuninobu, T. Nakahara, H. Takeshima, K. Takai, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 426–428.; c) N. Ghavtadze, F. S. Melkonyan, A. V. Gulevich, C. Huang, V. Gevorgyan, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 122–125; d) B. Li, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6586–6589; e) M. Murai, H. Takeshima, H. Morita, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5407–5414; f) T. Lee, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8723–8727.
- [117] Für Beispiele C(sp³)-H-Bindungssilylierungen mit dirigierenden Gruppen siehe: a) F. Kakiuchi, K. Tsuchiya, M. Matsumoto, E. Mizushima, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12792–12793; b) H. Ihara, A. Ueda, M. Suginome, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 916–918; c) T. Mita, K. Michigami, Y. Sato, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3462–3465; d) T. Mita, K. Michigami, Y. Sato, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2970–2973; e) W. Li, X. Huang, J. You, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 666–668; f) K. Kon, H. Suzuki, K. Takada, Y. Kohari, T. Namikoshi, S. Watanabe, M. Murata, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2202–2205.
- [118] Einen alternativen Zugang zu Organosiliciumverbindungen mit C(sp³)-Si-Bindung bietet die Hydrosilylierung von Alkenen. Für Übersichtsartikel siehe: a) M. Pagliaro, R. Ciriminna, V. Pandarus, F. Béland, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 6227–6235; b) D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459; c) B. Marciniak, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 155–174.
- [119] a) A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, *518*, 80–84; b) W.-B. Liu, D. P. Schuman, Y.-F. Yang, A. A. Toutov, Y. Liang, H. F. T. Klare, N. Nesnas, M. Oestreich, D. G. Blackmond, S. C. Virgil, S. Banerjee, R. N. Zare, R. H. Grubbs, K. N. Houk, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6867–6879.
- [120] Y. Fukumoto, M. Hirano, N. Chatani, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3152–3156.

- [121] Dies ist nur ein Auszug der durchgeführten Experimente. Es muss erwähnt werden, dass sich viele der Ergebnisse entweder nicht oder nur nach mehreren Versuchen reproduzieren ließen.
- [122] Es wurden mit gleichem Ergebnis weitere Reaktionsbedingungen getestet.
- [123] Für die pK_S-Werte in DMSO siehe: F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *21*, 456–463.
- [124] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864–873.
- [125] I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [126] a) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918–920; b) S. E. Denmark, L. Neuville, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3221–3224; c) S. E. Denmark, C. S. Regens, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486–1499; d) S. E. Denmark, R. C. Smith, W.-T. T. Chang, J. M. Muhuhi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3104–3118.
- [127] a) R. Henning, H. Plaut, I. Fleming, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 29–31; b) K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, M. Kumada, *Organometallics* **1983**, *2*, 1694–1698.
- [128] a) W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*; Springer, Heidelberg, **1983**; b) P. Tang, T. Ritter, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4449–4454.
- [129] Für Beispiele siehe: a) A. S. Manoso, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7449–7455; b) M. Murata, M. Ishikura, M. Nagata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1843–1845.
- [130] Für ein Beispiel zur Silylierung in der 2-Position siehe: K. Oshima, T. Ohmura, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7324–7327.
- [131] Für Beispiele zur Silylierung in 4-Position siehe: a) V. Leich, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2311–2314; b) K.-s. Lee, D. Katsoulis, J. Choi, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1493–1496.
- [132] A. Kuznetsov, Y. Onishi, Y. Inamoto, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2498–2501.
- [133] Das Katalysatorsystem wurde zuvor an normalen Aromaten (keinen Heteroaromaten) entwickelt: A. Kuznetsov, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 914–917.
- [134] C. Cheng, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 592–595.
- [135] Für die Pyridine siehe: Lit. [103].
- [136] Für die Chinoline siehe: N. Gandhamsetty, S. Joung, S.-W. Park, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16780–16783.
- [137] Siehe Kapitel 4.
- [138] Viele der unter den Anfangsbedingungen erhaltenen Ergebnisse waren schwierig zu deuten und ließen sich oft nicht reproduzieren.
- [139] Für Beispiele, in denen Pyridin als dirigierende Gruppe in Übergangsmetallkatalysierten Silylierungen, wirkt siehe: a) F. Kakiuchi, K. Igi, M. Matsumoto, T. Hayamizu, N. Chatani,

- S. Murai, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 396–397; b) F. Kakiuchi, M. Matsumoto, K. Tsuchiya, K. Igi, T. Hayamizu, N. Chatani, S. Murai, *J. Orgmet. Chem.* **2003**, *686*, 134–144; c) T. Sakurai, Y. Matsuoka, T. Hanataka, N. Fukuyama, T. Namikoshi, S. Watanabe, M. Murata, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 374–376; d) G. Choi, H. Tsurugi, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13149–13161; e) L. Rubio-Pérez, M. Iglesias, J. Munárriz, V. Polo, V. Passarelli, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4811–4822.
- [140] Lit. [56] und die darin enthaltene Hintergrundinformation.
- [141] Die Gruppe um TSUGE nutzte eine ähnliche Reaktionsabfolge bestehend aus einer reduktiven 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen gefolgt von einer fluoridvermittelten Hydroxyalkylierung der *N*-silylierten Enamin Zwischenstufe und anschließender Desilylierung zum 3-alkylierten Produkt: a) O. Tsuge, S. Kanemasa, T. Naritomi, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1984**, 1255–1258; b) O. Tsuge, S. Kanemasa, T. Naritomi, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1497–1504. Die Teilschritte stammen dabei von SULZBACH und TSUMAKI: a) R. A. Sulzbach, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 307–314; b) W. Ando, H. Tsumaki, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3073–3076.
- [142] S. A. Lawrence, *Amines: Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
- [143] G. E. Arnott in *Comprehensive Organic Synthesis II 2nd ed.*, (Hrsg.: P. Knochel, G. A. Molander), Elsevier, Amsterdam, **2014**, S. 400–405.
- [144] B. Wünsch, C. Geiger in *Science of Synthesis*, Band 40a, (Hrsg.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **2009**, S. 34–38.
- [145] B. Wünsch, C. Geiger in *Science of Synthesis*, Band 40a, (Hrsg.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **2009**, S. 38–44.
- [146] B. Wünsch, C. Geiger in *Science of Synthesis*, Band 40a, (Hrsg.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **2009**, S. 29–34.
- [147] Für Anwendungen von Hydrosilanen in der erschöpfenden Nitrilreduktion siehe: a) T. Sakane, S. Kato, T. Murai, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 5145–5148; b) T. Sakane, S. Kato, T. Murai, *J. Org. Chem.* **1990**, 449–453; c) A. M. Caporusso, N. Panziera, P. Pertici, E. Pitzalis, P. Salvadori, G. Vitulli, G. Martra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *150*, 275–285; d) S. Laval, W. Dayoub, A. Favre-Reguillon, M. Berthod, P. Demonchaux, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 7005–7007; e) I. Cabrita, A. C. Fernandes, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8183–8186; f) S. Das, B. Wendt, K. Moller, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1662–1666; g) A. J. Huckaba, T. K. Hollis, S. W. Reilly, *Organometallics* **2013**, *32*, 6248–6256; h) C. Bornschein, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2061; i) M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3323–3325.

- [148] Für Anwendungen von Hydrosilanen in der partiellen Nitrilreduktion siehe: a) J. Kim, Y. Kang, J. Lee, Y. K. Kong, M. S. Gong, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics* **2001**, *20*, 937–944; b) H. Hashimoto, I. Aratani, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2003**, *22*, 2199–2201; c) T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2176–2177; d) M. Ochiai, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8192–8194; e) A. Y. Khalimon, R. Simionescu, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7701–7704; f) E. Peterson, A. Y. Khalimon, R. Simionescu, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 908–909; g) H. Peng, J.-T. Yu, W. Bao, J. Xu, J. Cheng, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 10600–10603.
- [149] Für Anwendungen von Hydroboranen in der Nitrilreduktion siehe: a) M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. Kociok-Köhn, C. Weetman, *Organometallics* **2011**, *30*, 5556–5559; b) A. Y. Khalimon, P. Farha, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 455–457; c) J. B. Geri, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12808–12814; d) A. Y. Khalimon, P. M. Farha, G. I. Nikonov, *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 18945–18956; e) A. Kaithal, B. Chatterjee, C. Gunanathan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11153–11161; f) M. Espinal-Viguri, C. R. Woof, R. L. Webster, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11605–11608; g) S. Schnitzler, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12997–13006; h) C. Weetman, M. D. Anker, M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 628–641.
- [150] D. V. Gutsulyak, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7553–7556.
- [151] N. Gandhamsetty, J. Jeong, J. Park, S. Park, S. Chang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7281–7287.
- [152] Die Gruppe von Chang zeigte ebenfalls, dass α,β -ungesättigte Nitrile β -Silylamine liefern: N. Gandhamsetty, J. Park, J. Jeong, S.-W. Park, S. Park, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6832–6836.
- [153] M. Perez, Z.-W. Qu, C. B. Caputo, V. Podgorny, L. J. Hounjet, A. Hansen, R. Dobrovetsky, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6491–6500.
- [154] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [155] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [156] Y. Sun, M. L. Machala, F. N. Castellano, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 283–287.
- [157] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [158] T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289–2292.

- [159] N. Mrsić, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8358–8359.
- [160] M. Yan, T. Jin, Y. Ishikawa, T. Minato, T. Fujita, L.-Y. Chen, M. Bao, N. Asao, M.-W. Chen, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17536–17542.
- [161] T. M. Böhme, C. Keim, K. Kreutzmann, M. Linder, T. Dingermann, G. Dannhardt, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 856–867.
- [162] Die Substrat- und Lösungsmittelmengen für die Durchführung der Reaktionen sind den einzelnen Reaktionsvorschriften zu entnehmen.
- [163] N. E. Shchepina, V. V. Avrorin, G. A. Badun, N. A. Bumagin, S. B. Lewis, S. N. Shurov, *Org. Med. Chem. Lett.* **2012**, *2*, 14.
- [164] M. Ye, G.-L. Gao, A. J. F. Edmunds, P. A. Worthington, J. A. Morris, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19090–19093.
- [165] D. Martinez-Solorio, B. Melillo, L. Sanchez, Y. Liang, E. Lam, K. N. Houk, A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1836–1839.
- [166] S.-F. Zhu, J.-B. Xie, Y.-Z. Zhang, S. Li, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12886–12891.
- [167] A. V. Malkov, M. Figlus, S. Stoncius, P. Kocovský, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1315–1325.
- [168] Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6810–6813.
- [169] F. M. Rivas, U. Riaz, A. Giessert, J. A. Smulik, S. T. Diver, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2673–2676.
- [170] A. Chelouan, R. Recio, L. G. Borrego, E. Álvarez, N. Khair, I. Fernández, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3258–3261.
- [171] G.-J. Kang, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, J. P. Kutney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1466–1467.
- [172] M. Mewald, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**.
- [173] C. Bassene-Ernst, M. Durandetti, C. Gosmini, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6141–6146.
- [174] M. L. N. Rao, R. J. Dhanorkar, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5214–5228.
- [175] In Anlehnung an eine Vorschrift der Gruppe um Hou: M. Takimoto, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11439–11445.
- [176] M. R. R. Prabhath, J. Romanova, R. J. Curry, S. R. P. Silva, P. D. Jarowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7949–7953.
- [177] W. Zhou, L. Zhang, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7094–7097.
- [178] C. Bornschein, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2061–2065.
- [179] C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, W. Baumann, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4111.

- [180] S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8809–8814

