

Enantioselektive Reduktionen mit Ru–S-Komplexen und Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen

vorgelegt von
Master of Science
Susanne Bähr
geb. in Schleiz

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. Andreas Grohmann

Gutachter: Prof. Dr. Martin Oestreich

Gutachter: Prof. Dr. Kilian Muñiz

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.04.2018

Berlin 2018

Meiner Familie

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit von Oktober 2014 bis Februar 2018 unter der Anleitung von Prof. Dr. MARTIN OESTREICH angefertigt.

Prof. Dr. MARTIN OESTREICH danke ich für die herausfordernde Aufgabenstellung und die großzügig gewährte Freiheit in der Bearbeitung derselben.

Prof. Dr. KILIAN MUÑIZ möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken sowie Prof. Dr. ANDREAS GROHMANN für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. ANTOINE SIMONNEAU sowie HIROAKI OGASAWARA danke ich für die gelungene Zusammenarbeit. FRANZ-LUCAS HAUT sei für seine Bemühungen zur Synthese diverser Phosphepine gedankt.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin für ihre erstklassige Arbeit: Insbesondere danke ich Dr. SEBASTIAN KEMPER für seine Hilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren, Dr. MARIA SCHLANGEN-AHL und MARC GRIFFEL für die massenspektrometrischen Untersuchungen, Dr. ELISABETH IRRAN und PAULA NIXDORF für röntgenographische Charakterisierungen.

Für die konstruktive Zusammenarbeit bedanke ich mich bei allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern der Arbeitskreise OESTREICH und TEICHERT. Besonders hervorheben möchte ich meine Laborabschnittsgefährten Dr. JENS „JMO“ MOHR und PHILLIP POMBÄ(H)R, die das Arbeiten angenehm gestalteten. Auch muss das (ehemalige) Team „RuS“ bestehend aus FRANCIS FORSTER, Dr. ALICE LEFRANC, Dr. TONI METSÄNEN, LUKAS OMANN und Dr. SIMON WÜBBOLT unbedingt genannt werden, das mit zahlreichen Diskussionen und allerlei Blödsinn zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Ebenso sei die Leistung meiner Korrekturleser JAN „TSCHÄI SE“ SELIGER, LARS „NICHT DEN HUND IM KORN BEGRABEN“ SÜßE und SVEN RICHTER hervorgehoben, die meine (unangebrachte) Kritik an ihrer (angebrachten) Kritik ertragen mussten. STEPHANIE KROMBACH und MONIKA ULRICH gilt mein Dank für ihre Hilfe in allen organisatorischen Belangen.

Außerhalb des Labors möchte ich mich unbedingt bei soon-to-be Dr. CLAUDIA GUTSCHE und ELISA FUTTER bedanken, die es vermochten, mich an die wesentlichen Dinge zu erinnern. Vielen Dank für eure Zeit und die Freude, die ihr mir bereitet habt.

Mein größter Dank gilt DIETER BÄHR, BIRGIT BÄHR, MICHI BÄHR und dem kleinen MICHEL für die Unterstützung und das Verständnis, das mir entgegengebracht wurde.

LARS SÜßE sei gedankt für seine Geduld, seine Zuversicht und bedingungslose Unterstützung.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- [1] „An Air-Stable Dimeric Ru–S Complex with an NHC as Ancillary Ligand for Cooperative Si–H Bond Activation”,
S. Bähr, A. Simonneau, E. Irran, M. Oestreich,
Organometallics **2016**, 35, 925–938.

- [2] „Hidden Enantioselective Hydrogenation of N-Silyl Enamines and Silyl Enol Ethers in Net C=N and C=O Hydrosilylations Catalyzed by Ru–S Complexes with One Monodentate Chiral Phosphine Ligand”,
S. Bähr, M. Oestreich,
Organometallics **2017**, 36, 935–943.

- [3] „An Expedient Procedure for the Synthesis of Benzo[4,5]silolo[2,3-*b*]thiophenes and Related Systems”,
S. Bähr, H. Ogasawara, S. Yamaguchi, M. Oestreich,
Organometallics **2017**, 36, 4013–4019.

- [4] „A Neutral Ru(II) Hydride Complex for the Regio- and Chemoselective Reduction of N-Silylpyridinium Ions”,
S. Bähr, M. Oestreich,
Chem. Eur. J. **2018**, 24, 5613–5622.

Mitarbeit an Übersichtsartikeln:

- [5] „Electrophilic Aromatic Substitution with Silicon Electrophiles: Catalytic Friedel–Crafts C–H Silylation”,
S. Bähr, M. Oestreich,
Angew. Chem. **2017**, 129, 52–59; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 52–59.

- [6] „The Electrophilic Aromatic Substitution Approach to C–H Silylation and C–H Borylation”,
S. Bähr, M. Oestreich,
Pure Appl. Chem. **2018**, 90, 723–731.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation widmet sich der Synthese und Charakterisierung chiraler, kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe und deren Anwendung in enantioselektiven Reduktionen. Die Aufklärung der Mechanismen dieser katalytischen Umsetzungen ist ein weiterer Schwerpunkt.

Der erste Teil der Arbeit besteht in der mechanistischen Aufklärung der zuvor entwickelten 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinderivaten mit dem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex. Zwei postulierte Intermediate wurden erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Stöchiometrische Experimente unter Verwendung dieser Intermediate erlaubten die Verfeinerung des Katalysezyklus. Zudem dient das vorgeschlagene, neutrale Ruthenium(II)-Hydrid in der Tat als Hydriddonor für *N*-Silylpyridiniumionen und ist damit am enantioselektivitätsbestimmenden Schritt beteiligt.

Im zweiten Teil wurde die Eignung eines N-heterocyclischen Carbens an Stelle der bisher verwendeten Phosphine als Ligand im Ruthenium(II)-Thiolatkomplex untersucht. Dabei stellte sich eine unerwartete Dimerisierung zu einem luftstabilen, dikationischen Komplex heraus. Trotz dieser Robustheit war das Dimer fähig, unterschiedliche Reduktionsreaktionen und dehydrierende Silylierungen zu katalysieren. Die Spaltung des Komplexes in das aktive Monomer erfolgt durch Wärmezufuhr oder durch Koordination LEWIS-basischer Substrate. Da sich der NHC-Komplex als ungeeignet zur Reduktion 4-substituierter Pyridine erwies, wurden zur Synthese chiraler Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe nur chirale Phosphinliganden in Betracht gezogen. Die Darstellung einer Bandbreite aktiver Katalysatoren gelang mit ausgewählten Vertretern dieser Substanzklasse. Auch wenn diese Komplexe die 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinderivaten katalysierten, wurden damit keine Enantiomerenüberschüsse erzielt. Die Reduktion enolisierbarer Ketimine und Ketone unter Verwendung der dargestellten Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe lieferte dagegen bis zu 66% ee. Die Analyse der erhaltenen Ergebnisse ergab außerdem, dass ein schrittweiser Prozess zugrundeliegt: Der Hauptreaktionspfad besteht in der dehydrierenden Silylierung und anschließender Hydrierung der gebildeten elektronenreichen Doppelbindung mit dem zuvor freigesetzten Diwasserstoff.

Versuche zur Bildung enantiomerenangereicherter Benzosilole mit den chiralen Komplexen gelangen nicht. Die Experimente legten jedoch den Grundstein für eine stöchiometrische Synthese von Benzothiophenosilolen. Unterschiedlich substituierte Vertreter dieser Klasse wurden durch die Bildung von Dilithiumsalzen und anschließender Umsetzung mit einem Siliciumbiselektrophil erhalten. Die grundsätzliche Anwendbarkeit dieser Methode wurde auch für verwandte Heterocyclen gezeigt.

ABSTRACT

This dissertation is devoted to the synthesis and characterization of chiral cationic ruthenium(II) thiolate complexes and their application in enantioselective reductions. It also focuses on the mechanistic elucidation of these catalytic transformations.

The first part of this work aims at clarifying the mechanism of the previously reported 1,4-hydrosilylation of pyridines with the ruthenium(II) thiolate complex. Two postulated intermediates were successfully synthesized and characterized. Stoichiometric experiments using these intermediates enabled the refinement of the catalytic cycle. Furthermore, the suggested neutral ruthenium(II) hydride complex indeed serves as hydride donor for N-silylpyridinium ions and is thus involved in the enantioselectivity-determining step.

The second part examines the suitability of a N-heterocyclic carbene instead of the previously documented phosphines as ligand for the ruthenium(II) thiolate complex. Unexpectedly, a dimerization to an air-stable dicationic complex was observed. Despite its robustness the resulting dimer catalyzes several reduction and dehydrogenative silylation reactions. The dissociation of the complex into the active monomer proceeds by thermal activation or through coordination of LEWIS-basic substrates. As the NHC-dimer proved inappropriate for the 1,4-hydrosilylation of 4-substituted pyridines, only chiral phosphines were considered as ligands for the synthesis of chiral cationic ruthenium(II) thiolate complexes. A variety of active complexes bearing selected representatives of this substance class was successfully synthesized. Even though they catalyzed the 1,4-hydrosilylation of prochiral pyridines, these complexes did not induce enantioselectivities. The reduction of enolizable ketimines and ketones with the synthesized ruthenium(II) thiolate complexes delivered up to 66% ee. The results obtained in these reactions also revealed that a stepwise process is operative: dehydrogenative coupling and subsequent hydrogenation of the electron rich double bond is the predominant reaction pathway.

Efforts to obtain enantioenriched benzosiloles employing the chiral catalysts were not successful but the experiments laid a foundation for the stoichiometric synthesis of benzothiophenosiloles. Several substituted derivatives were accessible through the formation of dilithium salts and subsequent addition of a silicon dielectrophile. The general applicability of the method was also shown for related heterocycles.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1	EINLEITUNG	1
1.1	Das Konzept der Metall–Ligand-Kooperativität	1
1.2	Diwasserstoffaktivierung an Metall–Stickstoff-Bindungen: Katalytische Hydrierung von C–X-Mehrfachbindungen	5
1.3	Diwasserstoffaktivierung an Metall–Schwefel-Bindungen	10
1.4	Si–H-Aktivierung an Metall–Ligand-Bindungen	18
1.5	Kooperative Si–H-Aktivierung an einer polaren Ruthenium–Schwefel-Bindung: Anwendung katalytisch erzeugter Siliciumelektrophilen	22
1.6	Problemstellung und Zielsetzung	30
2	MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROSILYLIERUNG VON PYRIDINEN MIT KATIONISCHEN RU(II)-THIOLATKOMPLEXEN	33
2.1	Metallhydride für die selektive Reduktion von Pyridiniumionen	33
2.2	Grundlage der vorliegenden Untersuchungen	37
2.3	Darstellung von Ruthenium(II)-Hydridkomplexen	38
2.4	Darstellung und Eigenschaften von <i>N</i> -Silylpyridiniumionen	40
2.5	Der Mechanismus der Pyridinhydrosilylierung mit 23 ⁺ [BAr ^F ₄] [–]	44
2.6	Fazit	52
3	DARSTELLUNG UND KATALYTISCHE ANWENDUNGEN EINES DIMEREN RUTHENIUM(II)-KOMPLEXES MIT NHC-LIGANDEN	54
3.1	Darstellung eines dimeren Ruthenium(II)-NHC-Komplexes	54
3.2	Anwendung der NHC-Komplexe in der Katalyse	57
3.3	Mechanistische Untersuchungen zur Aktivierung des Komplexes 80 ²⁺ ₂ [BAr ^F ₄] [–]	60
3.4	Fazit	63

4	CHIRALE PHOSPHINE ALS LIGANDEN IN RUTHENIUM(II)-THIOLATKOMPLEXEN	65
4.1	Auswahl und Synthese möglicher Liganden	65
4.2	Darstellung und Eigenschaften chiraler Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe	71
5	ANWENDUNG CHIRALER RUTHENIUM(II)-THIOLATKOMPLEXE IN DER KATALYSE	76
5.1	Hydrosilylierung von Pyridinderivaten	76
5.2	Reduktion von Ketiminen und Ketonen	78
5.3	Versuche zur Darstellung enantiomerenangereicherter Benzosilole	89
6	EXKURS: STÖCHIOMETRISCHE DARSTELLUNG VON BENZOTHIOPHENOSILOLEN	104
6.1	Literaturbekannte Synthesen zur Darstellung von Thiophenosilolen und abgeleiteten Derivaten	104
6.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen	107
6.3	Darstellung der Substrate	108
6.4	Darstellung von Benzothiophenosilolen und verwandten Systemen	109
6.5	Fazit	112
7	ZUSAMMENFASSUNG	113

EXPERIMENTELLER TEIL

1	ALLGEMEINE ARBEITSWEISE	121
2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN	127
2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ruthenium(II)-Chloridkomplexen ausgehend von 193 und 194 (AAV 1)	127
2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe (AAV 2)	127
2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>N</i> -Silylpyridiniumionen	128

	(AAV 3)	
2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>N</i> -Silyl-1,4-dihydropyridinen (AAV 4)	128
2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ruthenium(II)-Chloridkomplexen ausgehend von Rutheniumkomplex 79 (AAV 5)	128
2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese benzanellierter Silole (AAV 6)	129
2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Ketiminen (AAV 7)	129
2.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Acetophenon (1) (AAV 8)	129
2.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung von (Hetero-)Arylboronsäuren und Boronsäureestern (AAV 9)	130
2.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Optimierung der Synthese des Silols 155 (AAV 10)	130
2.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese anellierter Benzosilole (AAV 11)	131
3	BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE	132
3.1	Darstellung racemischer Ruthenium(II)-Chloridkomplexe	132
3.2	Darstellung achiraler, kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe	137
3.3	Darstellung und Reaktionen postulierter Intermediate der Pyridinhydrosilylierung	141
3.4	Darstellung eines dimeren Ruthenium–NHC-Komplexes und Anwendung in der Katalyse	174
3.5	Darstellung chiraler Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe	188
3.6	Anwendung der chiralen Rutheniumkomplexe in der Katalyse	225
3.7	Synthese heterocyclenanellierter Silole	255

ANHANG

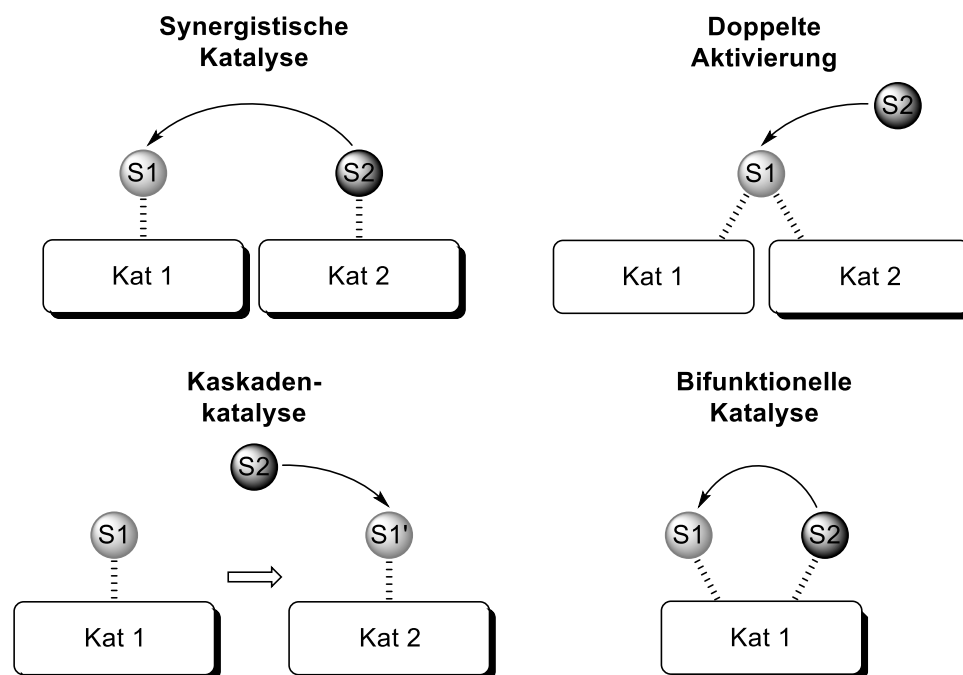
A1	KRISTALLSTRUKTURDATEN	287
A2	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	303
A3	LITERATURVERZEICHNIS	307

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

1.1 Das Konzept der Metal–Ligand-Kooperativität

Kooperativität in katalytischen Umsetzungen^[1] nutzt einen synergistischen Effekt zweier oder mehrerer funktioneller Gruppen im Katalysatorsystem. Dadurch werden Substrate in einer Weise aktiviert, dass die Aktivierungsenergie zum Erreichen des Übergangszustandes im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt herabgesetzt wird. Der Unterschied zur herkömmlichen Katalyse besteht darin, dass eine funktionelle Einheit des Katalysatorsystems allein die Transformation nicht zu bewerkstelligen in der Lage wäre. Reaktionen können auf diese Art nicht nur wesentlich beschleunigt, sondern auch in ihrer Selektivität kontrolliert werden. Aufgrund dessen birgt der kooperativen Katalyse großes Potential insbesondere im Hinblick auf asymmetrische Umwandlungen. Unterschiedliche Arten multikatalytischer Systeme können anhand ihrer Wirkmechanismen voneinander abgegrenzt werden (Schema 1.1).



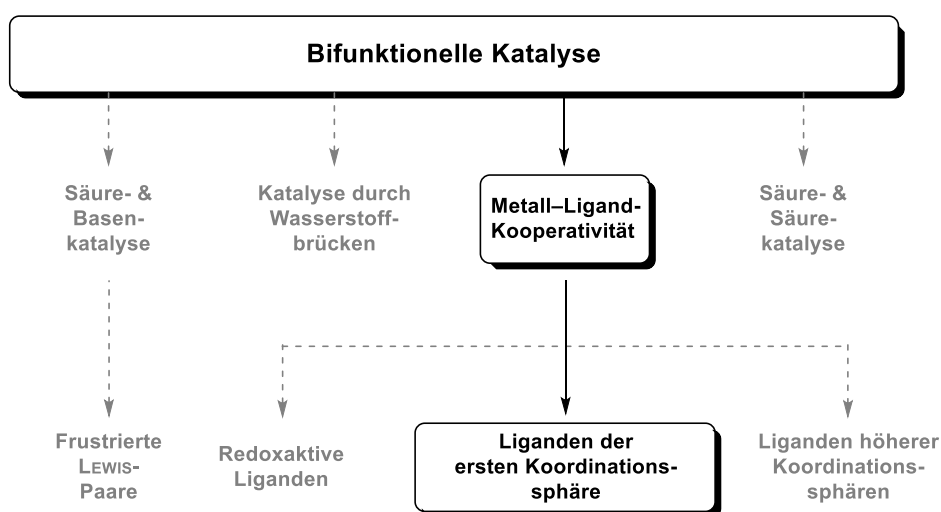
Schema 1.1: Unterschiedliche Arten multikatalytischer Systeme. Kat = Katalysator, S = Substrat.

Im Feld der *synergistischen Katalyse*^[2] werden zwei Katalysatoren und zwei Substrate betrachtet, die jeweils in Wechselwirkung treten. Dadurch erst wird eine Reaktion der beiden Substrate miteinander ermöglicht. Diese Art der Kooperativität beinhaltet zwei ineinander-

^[1] *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.

^[2] A. E. Allen, D. W. C. MacMillan, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 633–658.

greifende Katalysekreisläufe. Im Gegensatz dazu wirken bei der *Katalyse durch doppelte Aktivierung* zwei Katalysatoren oder Katalysatoreinheiten auf dasselbe Substrat, welches daraufhin mit einem zweiten Substrat reagiert.^[3] Aufeinanderfolgende Aktivierungen eines Substrats durch zwei getrennte Katalysatoren, die im Anschluss die Reaktion mit einem zweiten Substrat ermöglichen, wird dagegen als *Kaskadenkatalyse* bezeichnet.^[4] Die *bifunktionelle Katalyse* beinhaltet die Aktivierung der Substrate über mindestens zwei funktionelle Gruppen eines Katalysators.^[5] Eine weitergehende Unterteilung bifunktioneller Katalysatoren kann anhand der beteiligten funktionellen Einheiten vorgenommen werden (Schema 1.2), wobei allerdings die Übergänge zum Teil fließend sind und damit die Kategorien nicht immer klar voneinander abgegrenzt werden können.



Schema 1.2: Metall-Ligand-Kooperativität als Bereich der bifunktionellen Katalyse.

Prominente Systeme beinhalten LEWIS-Säuren in Verbindung mit LEWIS- oder BRØNSTED-Basen, die entsprechend ein Elektrophil oder Nukleophil aktivieren.^[6] Als spezielles Feld der Kooperation von Säuren und Basen lassen sich frustrierte LEWIS-Paare (FLPs) nennen,

^[3] Als Beispiel dienen chirale Harnstoffderivate in enantioselektiven POVAROV-Reaktionen: a) H. Xu, S. J. Zuend, M. G. Woll, Y. Tao, E. N. Jacobsen, *Science* **2010**, 327, 986. Weitere ausgewählte Beispiele: b) M. Rubina, M. Conley, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5818–5827; c) Y. Shi, S. M. Peterson, W. W. Haberaecker III, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2168–2169.

^[4] Ausgewählte Übersichten: a) D. E. Fogg, E. N. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2365–2375; b) *Domino Reactions* (Hrsg.: L. F. Tietze), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**; c) S. Afewerki, A. Córdova, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 13512–13579.

^[5] Für ausgewählte Zusammenfassungen der bifunktionellen Katalyse siehe: a) M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1117–1127; b) *Bifunctional Molecular Catalysis* (Hrsg.: T. Ikariya, M. Shibasaki), Springer, Heidelberg, **2011**.

^[6] LEWIS-Säure/LEWIS-Base: a) M. Kanai, N. Kato, E. Ichikawa, M. Shibasaki, *Synlett* **2005**, 1491–1508; b) D. H. Paull, C. J. Abraham, M. T. Scerba, E. Alden-Danforth, T. Lectka, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 655–663. LEWIS-Säure/BRØNSTED-Base: c) M. Shibasaki, N. Kumagai in *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 1–34.

deren Verwendung zu katalytischen Zwecken in den letzten Jahren erhebliche Aufmerksamkeit erregte.^[7] Daneben kann die Aktivierung auch über Wasserstoffbrückenbindungen^[8] oder durch Einwirken zweier Säuren^[9] erfolgen. Insbesondere steht in der vorliegenden Arbeit die Metall–Ligand-Kooperativität^[10] im Vordergrund, bei der ein Komplexligand und das Metallzentrum an der Aktivierung beteiligt sind.^[11] Mögliche Mechanismen beinhalten dabei nicht nur die Mitwirkung eines direkt am Metallzentrum gebundenen Liganden. Ebenso kann ein Ligand außerhalb der unmittelbaren Nähe zum Metallzentrum mit dem Substrat wechselwirken, sodass hier nicht die erste, sondern die zweite oder gar höhere Koordinationssphären beteiligt sind. Darüber hinaus hat sich die Verwendung redoxaktiver, sogenannter „nichtunschuldiger“ Liganden etabliert. Diese erzeugen Kooperativität durch die Aufnahme oder Abgabe von Elektronen.^[10] In jedem Fall lässt sich der Wirkmechanismus der Metall–Ligand-Kooperativität klar von herkömmlichen Reaktivitäten am Metallzentrum wie oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung (Schema 1.3, oben) oder Insertion und β -Hydrideliminierung (Schema 1.3, Mitte) abgrenzen. Die vorliegende Arbeit stützt sich auf die kooperative Bindungsaktivierung mit Liganden der *ersten Koordinationssphäre* (Schema 1.3, unten).

Als kooperierende Liganden werden solche bezeichnet, die an der Substrataktivierung teilhaben. In einigen Fällen bleibt dabei die grundlegende Struktur des Komplexes erhalten. Oftmals beinhaltet eine solche Assistenz allerdings eine chemische Veränderung des Liganden, etwa durch Protonierung oder Deprotonierung oder Reorganisation des π -Systems. Damit verbunden ist meist eine erhebliche strukturelle Änderung der direkten Umgebung des Metallzentrums. Im Idealfall wird durch die Bindungsspaltung der Ligand nicht zu einer permanenten Abgangsgruppe, sodass mit der Reversibilität eine Grundlage für katalytische Zwecke geschaffen wird.

^[7] Ausgewählte Übersichten zu frustrierten LEWIS-Paaren und deren Anwendung: a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441.

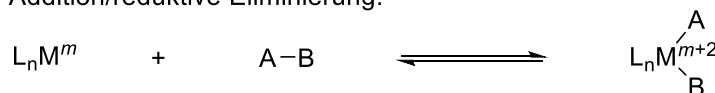
^[8] Wasserstoffbrückenbindungen finden sich sowohl in der doppelten Aktivierung als auch als Teil der bifunktionellen Katalyse wieder: a) M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1150–1573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1520–1543; b) A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713–5743.

^[9] P. Li, H. Yamamoto in *Bifunctional Molecular Catalysis* (Hrsg.: T. Ikariya, M. Shibasaki), Springer, Heidelberg, **2011**, S. 161–183.

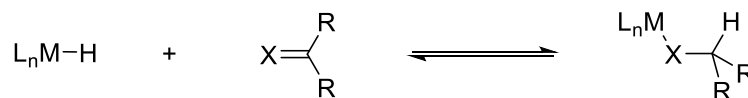
^[10] Aktuelle Zusammenfassungen zur Metall–Ligand-Kooperativität: a) H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838–1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814–1818; b) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12406–12445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273; c) M. Trincado, H. Grützmacher in *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 67–110.

^[11] Hierbei wird die Überlagerung von unterschiedlichen Feldern der bifunktionellen Katalyse deutlich: Oftmals beinhaltet Metall–Ligand-Kooperativität ein LEWIS-acides Metallzentrum in Zusammenarbeit mit einem LEWIS-basischen Liganden, was damit der FLP-Reaktivität gleichkommt.

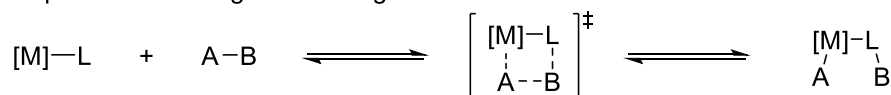
oxidative Addition/reduktive Eliminierung:



Insertion/ β -Hydrideliminierung:



Kooperative Bindungsaktivierung:



Schema 1.3: Oxidative Addition/reduktive Eliminierung (oben) und Insertion/ β -Hydrideliminierung (Mitte) im Vergleich zur kooperativen Bindungsaktivierung mit einem Liganden der ersten Koordinationssphäre (unten). M = Metall, L = Ligand.

Die Liganden, mit denen solche Ansätze bereits erfolgreich umgesetzt und verschiedene kleine Moleküle aktiviert wurden, basieren auf beispielsweise Sauerstoff-^[12] sowie Kohlenstoff- oder Boratomen^[13] als aktivierendes Atom. Daneben sind stickstoffhaltige Metallkomplexe beschrieben, auf deren Verwendung zur Aktivierung von Diwasserstoff aufgrund ihrer herausragenden Bedeutung im Folgenden eingegangen wird (Kapitel 1.2). Im Anschluss wird im Hinblick auf Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe als hauptsächlicher Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit die H–H-Bindungsspaltung mit schwefelhaltigen Komplexen beschrieben (Kapitel 1.3). Darauf folgt die Verwendung von Metallkomplexen im Allgemeinen, insbesondere aber von Metall–Sulfid- und Metall–Thiolatkomplexen in der kooperativen Aktivierung von Hydrosilanen (Kapitel 1.4). Abschließend stehen katalytische Umwandlungen mit durch kooperative Aktivierung an einer polaren Ruthenium–Schwefel-Bindung katalytisch erzeugten Siliciumelektrophilen im Vordergrund (Kapitel 1.5).

^[12] Als Beispiel für kooperative H–H-Aktivierung an sauerstoffhaltigen Liganden außerhalb der ersten Koordinationssphäre kann SHVOS Katalysator genannt werden: B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312.

^[13] Die dafür verwendeten Komplexe mit kohlenstoff- und borhaltigen Liganden sollen hier nicht im Einzelnen genannt werden. Für eine Zusammenfassung sei auf Lit. 10b verwiesen.

1.2 Diwasserstoffaktivierung an Metall–Stickstoff-Bindungen: Katalytische Hydrierung von C–X-Mehrfachbindungen

Die Aktivierung von Diwasserstoff an Metall–Stickstoff-Bindungen geht auf frühe Arbeiten von FRYZUK zu Rhodium- und Iridiumamidkomplexen zurück.^[14] Neben der heterolytischen Spaltung von Diwasserstoff wurden bereits erste katalytische Umsetzungen erreicht. Pionierarbeit in der katalytischen Verwendung ähnlicher Strukturmotive^[15] leistete NOYORI, dessen Arbeit an rutheniumbasierten Systemen mit dem Nobelpreis für Chemie 2011 ausgezeichnet wurde.^[16] Im Vordergrund stand dabei unter anderem die Hydrierung von Ketonen wie Acetophenon (**1**) zum Alkohol **2**. Erste Resultate mit dem Rutheniumkomplex (*R_a*)-**3** wurden von TOKUNAGA und NOYORI beschrieben (Schema 1.4).^[17] Der mit einem chiralen, bidentaten Phosphinliganden ausgestattete Katalysator wurde in Kombination mit Phenylphosphonsäure verwendet und lieferte gute Ausbeuten des Alkohols (*S*)-**2**. Allerdings wurde ein Enantiomerenüberschuss von 78% bei einer Umsatzzahl („*turnover number*“, TON) von lediglich etwa 700 erreicht. Wesentlich effektiver war ein Katalysator mit stickstoffhaltigen Liganden. Der Diaminkomplex (*S_a*,*S*,*S*)-**4** zeigte – bei etwa gleicher Selektivität für den Alkohol **2** – eine TON von 2 400 000.^[18] Derivate der Carbonylverbindung **1** wurden bei geringerer Aktivität des Katalysators mit bis zu 99% ee reduziert (nicht gezeigt). Allerdings erforderten die Reaktionsbedingungen den Zusatz starker Basen wie Kalium-*tert*-butanolat. Dagegen zeigte sich das derivatisierte System (*S_a*,*S*,*S*)-**5** als geeignet, Carbonylverbindungen auch ohne basische Additive zu reduzieren.^[19] MORRIS

[14] a) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, 2, 355–356; b) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, 2, 682–684; c) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2803–2812.

[15] Die im Folgenden gezeigten Metallkomplexe erheben nicht den Anspruch auf Vollständigkeit, sondern sollen als Beispiele für die Fortschritte im Feld der (asymmetrischen) Hydrierungen von C=X-Bindungen dienen. Eine Zusammenfassung zur Anwendung der Metall–Amin-Grundstruktur: K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6780–6785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6622–6627.

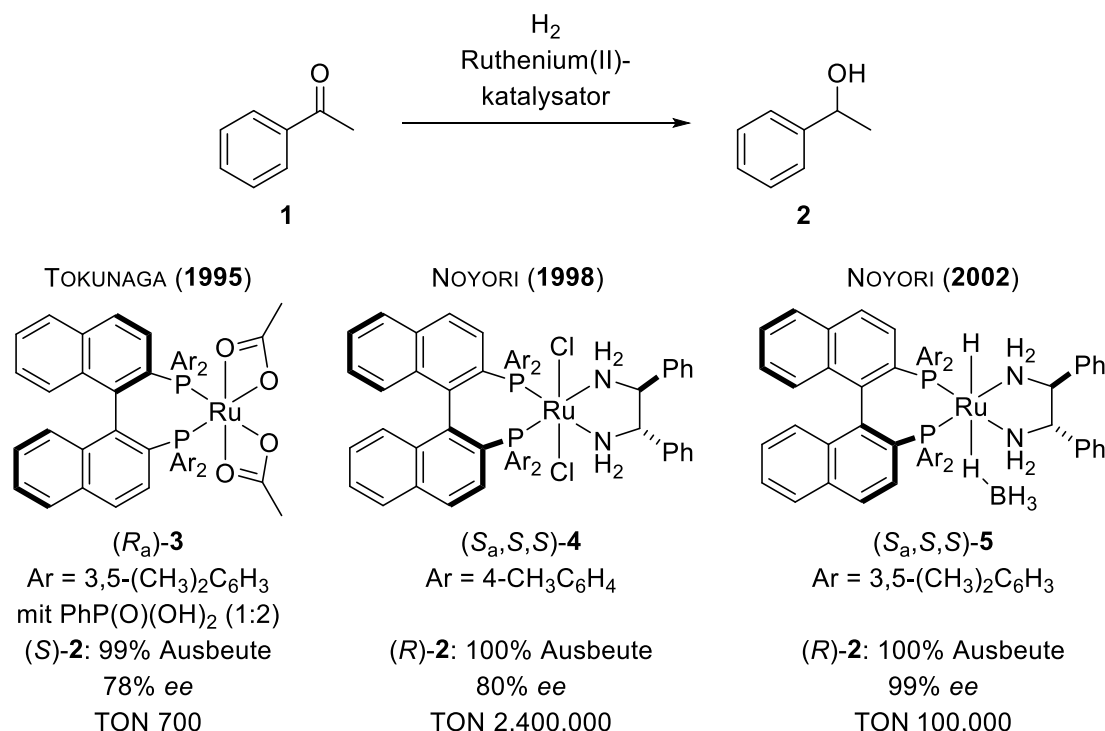
[16] Für Zusammenfassungen siehe: a) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97–102; b) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 40–75; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40–73; c) R. Noyori, M. Koizumi, D. Ishii, T. Ohkuma, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 227–232; d) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108–2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008–2022; e) R. Noyori, M. Kitamura, T. Ohkuma, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 5356–5362; f) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 393–406; g) M. Ito, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2007**, 5134–5142. Siehe auch Lit. 10.

[17] M. Tokunaga, Dissertation, Nagoya University, **1995**.

[18] H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1998**, 117, 1792–1796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1703–1707.

[19] T. Ohkuma, M. Koizumi, K. Muñiz, G. Hilt, C. Kabuto, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6508–6509.

erweiterte die Breite der hydrierbaren Substrate mit ähnlichen Katalysatoren auf Imine (nicht gezeigt).^[20]



Schema 1.4: Rutheniumphosphin- und -aminkomplexe als Beispiele für die katalytische, asymmetrische Hydrierung von Acetophenon (1).

In Zusammenarbeit mit IKARIYA stellte NOYORI Rutheniumkomplexe der allgemeinen Struktur (S,S)-6 vor, in denen der Phosphinligand durch einen Arenliganden ersetzt ist. Die erhaltenen Rutheniumhalbsandwichkomplexe (S,S)-6 (Abbildung 1.1, links) wurden insbesondere für die Transferhydrierung von C=O- und C=N-Bindungen eingesetzt.^[21] Ebenso eignete sich der von GRÜTZMACHER entwickelte, achirale Amidkomplex **7** (Abbildung 1.1, rechts) zur Reduktion von Aldiminen und Ketonen mit Diwasserstoff.^[22] Mit Rhodium als Zentralatom im Komplex **7** wurde eine Diwasserstoffaktivierung über die Metall–Stickstoff-Bindung vorgeschlagen (siehe unten). Dagegen ist die oxidative Addition zur Bildung einer Rhodium(III)-Spezies gemäß quantenchemischer Berechnungen energetisch nicht begünstigt.

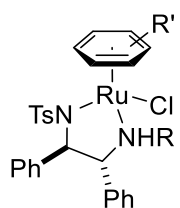
^[20] a) K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, *19*, 2655–2657; b) K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2001**, *20*, 1047–1049.

^[21] a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563; b) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521–2522; c) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917; d) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S.-i. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233–234.

^[22] P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6477–6481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318–6323.

NOYORI & IKARIYA

(seit 1995)

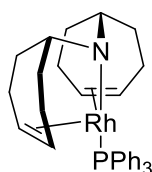


(S,S)-6

R, R' = alkyl, H

GRÜTZMACHER

(2005)



7

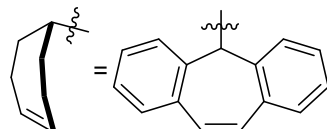


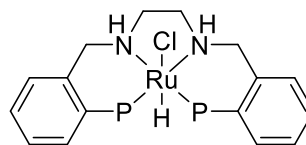
Abbildung 1.1: Metallaminkomplexe in der bifunktionellen Katalyse.

Untersuchungen des Eisenkomplexes (S,S)-9⁺[BPh₄][−] zeigten die anteilige Reduktion des Liganden als Schlüsselschritt zur Bildung des aktiven Katalysators.^[24a] Für die Reduktion von Substraten wird sowohl für Komplex **8** als auch für (S,S)-9⁺[BPh₄][−] eine kooperative Aktivierung an der Metall–Stickstoff-Bindung angenommen.

Der zugrundeliegende Mechanismus der Hydrierung und Transferhydrierung mit stickstoffhaltigen Metallkomplexen war insbesondere im Falle der rutheniumhaltigen Katalysatoren Gegenstand eingehender Studien.^[25]

Von MORRIS wurden Rutheniumkomplexe wie **8** entwickelt, die mit einem tetradentaten PNNP-Liganden ausgestattet sind (Abbildung 1.2, links). Der Komplex **8** wurde insbesondere in der Hydrierung von Benzylnitril verwendet.^[23] Jüngst wurden mit ähnlichen Liganden neben Metallen der zweiten Übergangsmetallperiode auch Komplexe von Eisen in der asymmetrischen Transferhydrierung und Hydrierung genutzt; auch hier mit tetradentatem Liganden.^[24] Detaillierte

MORRIS (2007)



8

MORRIS (2012)

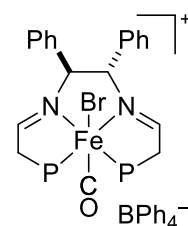
(S,S)-9⁺[BPh₄][−]

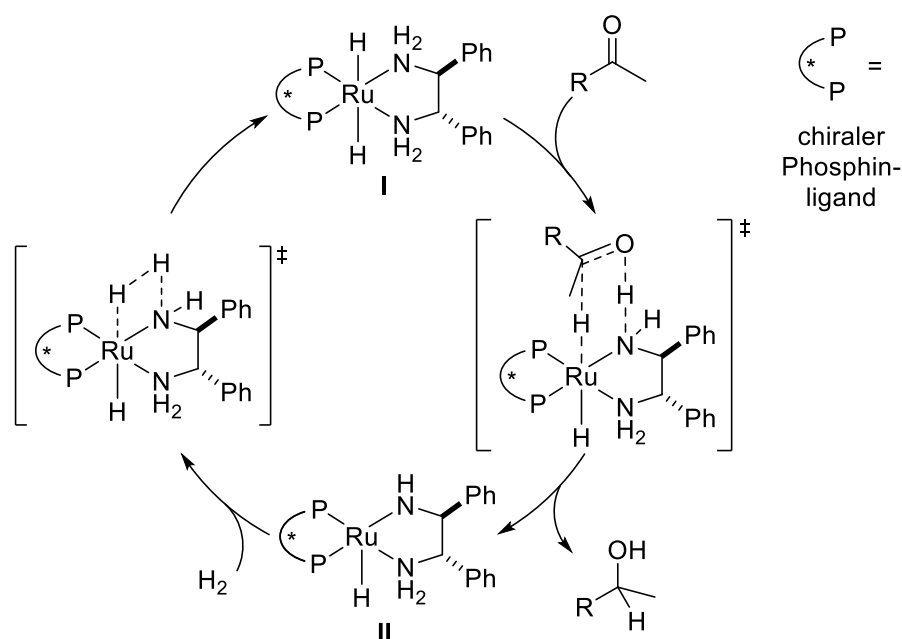
Abbildung 1.2: Ruthenium- und Eisenkomplexe mit tetradentaten Liganden für die katalytische (Transfer-)Hydrierung. P = PPh₂.

[23] T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Zimmer-De Iuliis, D. Song, R. H. Morris, *Organometallics* **2007**, 26, 5940–5949.

[24] a) A. A. Mikhailine, M. I. Maishan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12266–12280; b) W. Zuo, A. J. Lough, Y. F. Li, R. H. Morris, *Science* **2013**, 342, 1080–1083; c) P. E. Sues, K. Z. Demmans, R. H. Morris, *Dalton Trans* **2014**, 43, 7650–7667. Eine Übersicht bietet: d) R. H. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1494–1502. Sowohl **8** als auch (S_a,S,S)-**4** und (S,S)-9⁺[BPh₄]⁺ sind beschrieben in: e) R. H. Morris, *Chem. Rec.* **2016**, 16, 2644–2658.

[25] Für eine Übersicht zum Mechanismus rutheniumkatalysierter Hydrierungen und Transferhydrierungen siehe: a) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201–2237. Mechanistische Vorschläge zur asymmetrischen Hydrierung nach NOYORI: b) M. Kitamura, H. Nakatsuka, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 842–846. Unter anderem ist auch die Wirkungsweise der Komplexe (S_a,S,S)-**4** und (S_a,S,S)-**5** mechanistisch untersucht worden: c) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13490–13503 und Lit. 19. Auf die verwandte Transferhydrierung wird an dieser Stelle nicht detailliert eingegangen. Für Zusammenfassungen siehe: d) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931–7944; e) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237–248.

Vorgeschlagen wurde zunächst, wie hier anhand des Komplexes (S_a,S,S)-**4** beispielhaft verdeutlicht, im ersten Schritt die Bildung des 18-Valenzelektronenkomplexes **I** als aktiver Katalysator (Schema 1.5). In einer vereinfachten Darstellung wurde angenommen, dass dieser über einen pericyclischen, sechsgliedrigen Übergangszustand zum Amidkomplex **II** reagiert. Die gleichzeitige Übertragung eines Hydrids und eines Protons auf das Ketonsubstrat ergibt dabei den entsprechenden Alkohol als Produkt. Für **II** wurde im Anschluss die kooperative Aktivierung von Diwasserstoff über einen ebenfalls konzertierten Übergangszustand postuliert, wodurch **I** abermals gebildet wird.



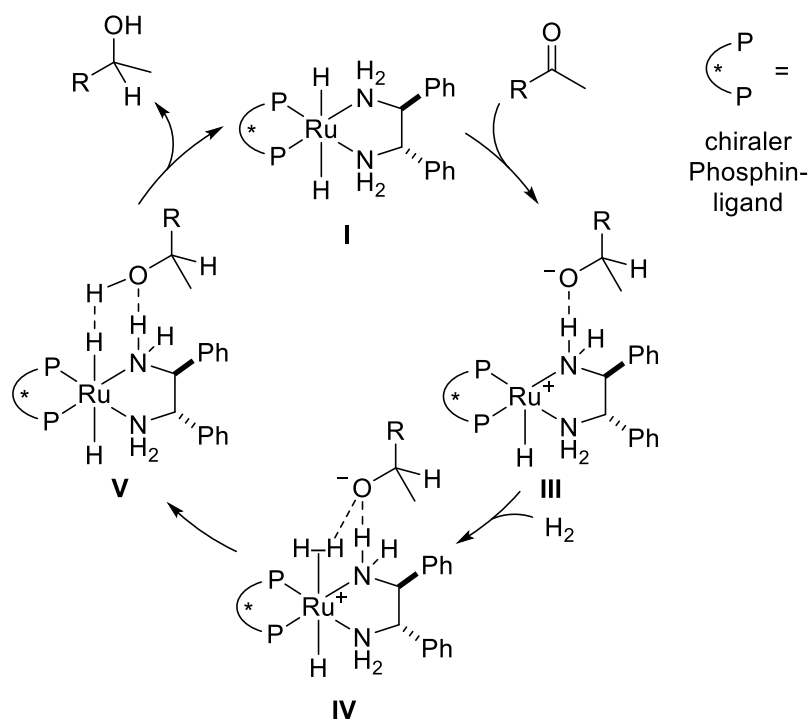
Schema 1.5: Konventioneller Mechanismus der bifunktionellen Katalyse an Ruthenium–Stickstoff-Bindungen.

Während dieser vereinfachte Katalysezyklus lange Zeit allgemein akzeptiert und durch mechanistische Arbeiten auch unterstützt worden war, sprachen dennoch einige experimentelle Befunde dagegen.^[26] Unter Beachtung dieser Ergebnisse und aufgrund quantenchemischer Berechnungen zeichnen jüngere, mechanistische Arbeiten ein differenzierteres Bild.^[27] In einem überarbeiteten Vorschlag (Schema 1.6) wird ebenfalls der

^[26] Mit einem Ruthenium(II)-Alkoholatkomplex wurde ein weiteres Intermediat vorgeschlagen: a) R. J. Hamilton, C. G. Leong, G. Bigam, M. Miskolzie, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4152–4153; b) R. J. Hamilton, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13700–13701; c) R. J. Hamilton, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11979–11987; d) S. Takebayashi, N. Dabral, M. Miskolzie, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9666–9669.

^[27] 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, B. L. Scott, J. C. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1245–1260; d) P. A. Dub, J. C. Gordon, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6635–6655.

Komplex **I** als aktiver Katalysator angenommen. Allerdings erfolgt eine direkte Übertragung des Hydridliganden auf das Substrat, sodass der Komplex **III** erhalten wird. Dieser ist über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem gebildeten Alkoholat verknüpft. Anschließend koordiniert Diwasserstoff am kationischen Rutheniumzentrum in **IV**. In der folgenden heterolytischen Bindungsspaltung, die in der Bildung von **V** mündet, assistiert das gebildete Alkoholat statt des Amidliganden.



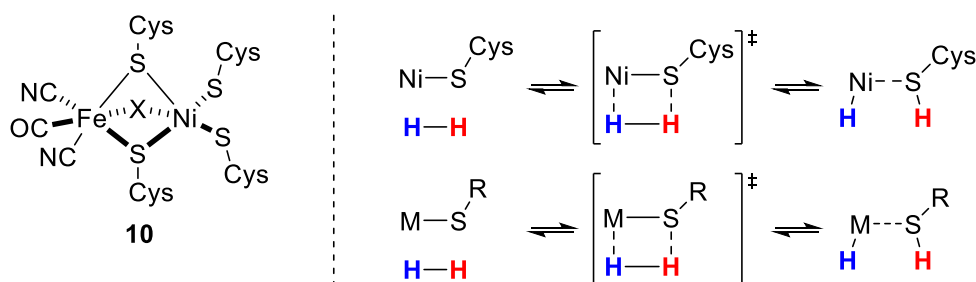
Schema 1.6: Korrigierter Katalysezyklus der NOYORI-Hydrierung mit Assistenz eines Alkoholats.

Durch Dekomplexierung wird der entsprechende Alkohol erhalten, während gleichzeitig **I** zurückgebildet wird. Im Unterschied zum bisherigen Vorschlag (siehe Schema 1.5) bleibt die N-H-Funktionalität durchweg intakt. Die Kooperativität drückt sich in der Stabilisierung wesentlicher Intermediate durch Wasserstoffbrücken aus. Ob für die oben angesprochenen Katalysatoren und auch für weitere Metallkomplexe mit Metall-Stickstoff-Bindung^[28] ebenfalls ein differenzierter Mechanismus in Erwägung gezogen werden muss oder ob diese dem herkömmlichen Vorschlag folgen, ist bisher ungeklärt.

^[28] Die kooperative Aktivierung von Diwasserstoff gelang beispielsweise auch mit einer Vielzahl von Metallkomplexen, die mit PNP-Pincer-Liganden ausgestattet sind. Für eine Übersicht siehe Lit. 10b.

1.3 Diwasserstoffaktivierung an Metall–Schwefel-Bindungen

Für die Aktivierung von Diwasserstoff an Metall–Schwefel-Bindungen lässt sich ein prominentes Beispiel in der Natur finden. So besitzt die [FeNi]-Hydrogenase in ihrem aktiven Zentrum **10** (Schema 1.7, links) einen bimetallichen Cluster, in dem ein Nickel(II)- und ein Eisen(II)-Zentrum durch die Seitenkette der Aminosäure Cystein überbrückt sind.^[29]



Schema 1.7: Aktives Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase (links), ein vorgeschlagener Aktivierungsmechanismus und dessen Übertragung auf schwefelhaltige Metallkomplexe im Allgemeinen (rechts). X = OH⁻, Cys = Cystein.

Für die Spaltung von Diwasserstoff durch dieses Enzym spielt jedoch eine weitere Cysteineinheit eine wesentliche Rolle; in einem vorgeschlagenen Szenario erfolgt kooperative Aktivierung über die Nickel–Schwefel-Bindung (Schema 1.7, oben rechts). Dadurch wird ein Nickelhydrid und ein am Schwefelatom protonierter Ligand erhalten. Konzeptionell lässt sich dieser Mechanismus für schwefelhaltige Metallkomplexe verallgemeinern (Schema 1.7, unten rechts). Allerdings sind synthetische Komplexe, die in Analogie zum biologischen System eine kooperative Bindungsaktivierung von Diwasserstoff bewerkstelligen können, kaum beschrieben. Grundlegende Arbeiten lieferten BIANCHINI und MEALLI bereits vor etwa vierzig Jahren, die den disulfidverbrückten, dimeren Rhodium(III)-Komplex **11**²⁺2[BPh₄]⁻ verwendeten (Abbildung 1.3, links).^[30] Eingehende mechanistische Untersuchungen, unterstützt auch durch theoretische Berechnungen möglicher Übergangszustände, wiesen auf die reversible Aktivierung zweier Diwasserstoffmoleküle an beiden Rhodium–Schwefel-Bindungen hin.^[30c]

^[29] Zusammenfassungen zur Struktur und Funktionsweise verschiedener Hydrogenasen: a) P. M. Vignais, B. Billoud, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4206–4272; b) J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y. Nicolet, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4273–4303.

^[30] a) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4617–4618; b) C. Bianchini, A. Meli, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4268–4271; c) A. Ienco, M. J. Calhorda, J. Reinhold, F. Reineri, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Vizza, C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11954–11965.

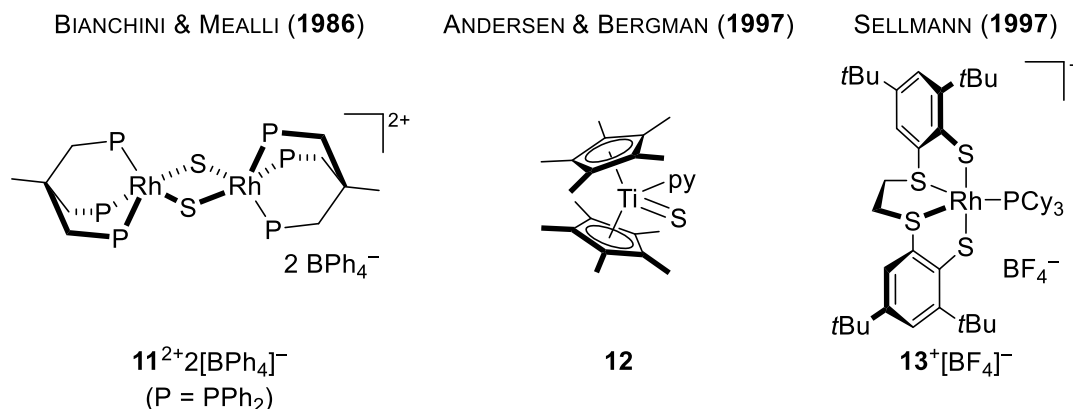


Abbildung 1.3: Zur Diwasserstoffaktivierung geeignete schwefelhaltige Metallkomplexe – Teil I. py = Pyridin.

Einige Jahre später stellten ANDERSEN und BERGMAN den Titansulfidkomplex **12** vor (Abbildung 1.3, Mitte). Nach Dissoziation des labilen Pyridinliganden gelang die heterolytische Aktivierung von Diwasserstoff.^[31] Bis heute bleibt dieses Beispiel außergewöhnlich, da hier ein monodentater Sulfidligand als kooperativer Ligand agiert, während in den übrigen Komplexen Sulfidbrücken oder Thiolatliganden die Kooperativität bewirken. Dies ist auch für SELLMANNs kationischen Rhodium(III)-Thiolatkomplex **13**⁺[BF₄]⁻ (Abbildung 1.3, rechts) der Fall, der Aktivität in der heterolytischen Wasserstoffspaltung zeigte.^[32] Ferner wird anhand mechanistischer Untersuchungen von der Reversibilität des Aktivierungsschrittes ausgegangen.

Wenig später stellte SELLMANN den Nickelkomplex **14** vor (Abbildung 1.4, links), der ebenfalls Aktivität in der H–H-Bindungsspaltung aufwies.^[33] Ein erster Vorschlag für den zugrundeliegenden Mechanismus der heterolytischen Diwasserstoffspaltung ausgehend von **14** führt – wie für die vorangegangenen Beispiele – zum Metallhydrid und dem protonierten Schwefelliganden (siehe Schema 1.7, unten rechts). Allerdings zeichneter quantenchemische Betrachtungen ein detaillierteres Bild. Diese lieferten Hinweise auf eine vorgelagerte oxidative Addition zur Bildung eines Nickel(IV)-Dihydridkomplexes. Die anschließende Verschiebung eines Protons zu einem der Thiolatliganden ergäbe dann das formale Produkt der kooperativen Aktivierung (nicht gezeigt).^[34]

[31] 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.

[32] D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2071–2080.

[33] D. Sellmann, F. Geipel, M. Moll, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 570–572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 561–563.

[34] G. Zampella, M. Bruschi, P. Fantucci, L. De Gioia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13180–13189.

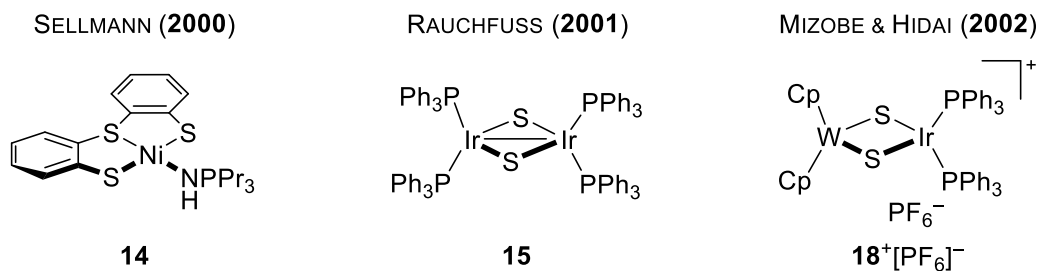
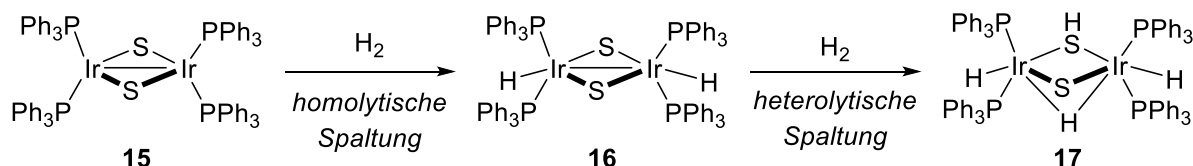


Abbildung 1.4: Zur Diwasserstoffaktivierung geeignete schwefelhaltige Metallkomplexe – Teil II.

RAUCHFUSS verwendete den dimeren Iridiumkomplex **15** zur Spaltung von Diwasserstoff (Abbildung 1.4, Mitte).^[35] NMR-spektroskopische, aber auch kristallografische Analysen ergaben, dass das Addukt **16** durch Homolyse der H–H-Bindung erhalten wurde (Schema 1.8). Im nachfolgenden Schritt lieferte dann die kooperative Aktivierung eines weiteren Diwasserstoffmoleküls das Wasserstoffaddukt **17**.



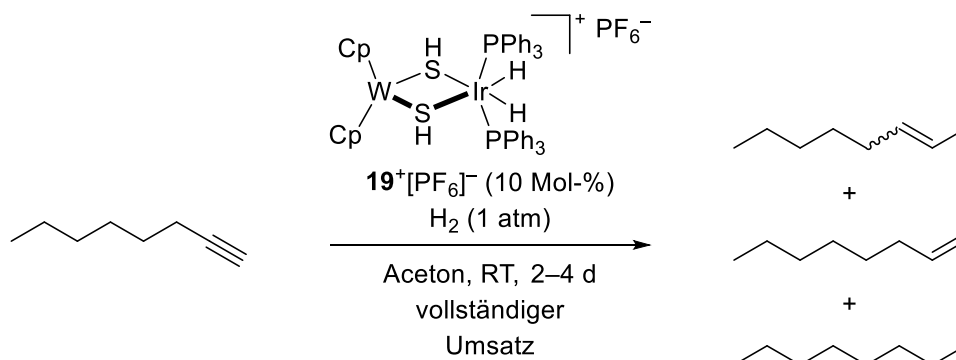
Schema 1.8: Sequentielle homolytische und heterolytische Spaltung von Diwasserstoff mit **15**.

Ebenfalls einen dinuklearen, aber bimetalischen Komplex **18⁺[PF₆]⁻** stellten MIZOBE und HIDAI vor (Abbildung 1.4, rechts).^[36,37] Auch **18⁺[PF₆]⁻** ist in der Lage, zwei Moleküle Diwasserstoff zu aktivieren. Das so erhaltene Addukt **19⁺[PF₆]⁻** zeigte darüber hinaus katalytische Aktivität in der Alkinhydrierung (Schema 1.9). Bei der Reduktion von 1-Octin wurde nach mehreren Tagen Reaktionszeit jedoch eine Mischung isomerer Octene mit Octan gebildet. Ebenso wurde der Komplex **19⁺[PF₆]⁻** in der Hydrierung von *tert*-Butylpropiolat eingesetzt (nicht gezeigt). Auch hier wurde bei einer Reaktionszeit von mehreren Tagen nur eine geringe Ausbeute des gewünschten semihydrierten Acrylats erreicht.

[35] R. C. Linck, R. J. Pafford, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8856–8857.

[36] H. Kato, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1494–1499.

[37] Für einen ähnlichen Molybdänkomplex resultierte die Aktivierung von Diwasserstoff in der Bildung zweier Thiolliganden, sodass keine Metall–Ligand-Kooperativität vorliegt: C. J. Casewit, D. E. Coons, L. L. Wright, W. K. Miller, M. R. DuBois, *Organometallics* **1986**, 5, 951–955.



Schema 1.9: Anwendung des Systems **19**⁺[PF₆]⁻ in der Katalyse.

Ebenfalls einen dinuklearen Komplex, allerdings erstmals mit Ruthenium als Zentralatom verwendeten wiederum SELLMANN und PRAKASH in der H–H-Bindungsaktivierung.^[38] Für **20** wurde gezeigt (Abbildung 1.5, links), dass bei Behandlung mit Diwasserstoff eine Dissoziation in die entsprechenden Monomere erfolgt. Das Produkt der darauffolgenden, heterolytischen H–H-Bindungsspaltung wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert (nicht gezeigt).

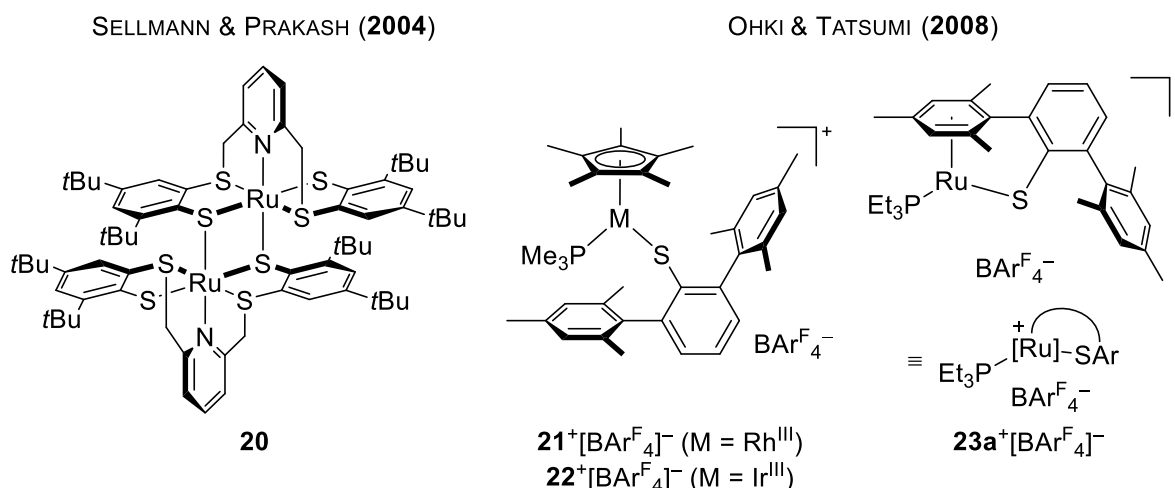


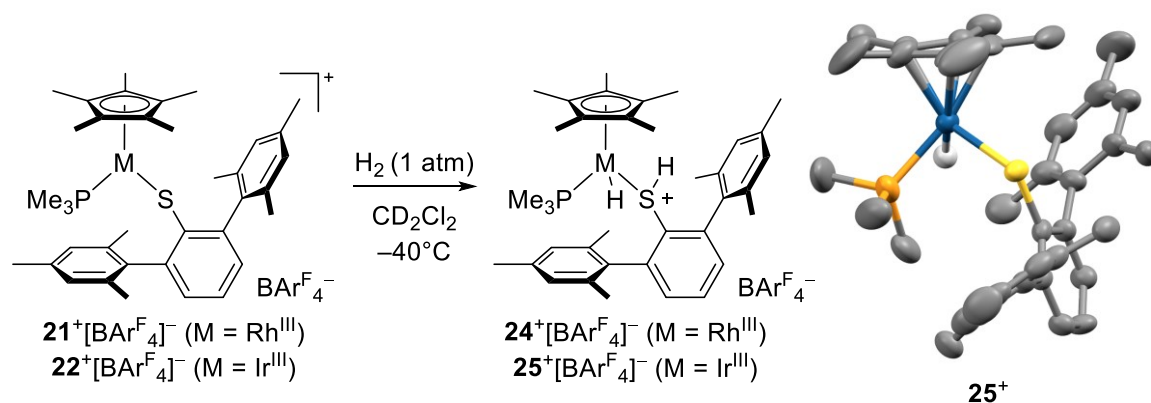
Abbildung 1.5: Zur Diwasserstoffaktivierung geeignete schwefelhaltige Metallkomplexe – Teil III. Ar^F = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl.

OHKI und TATSUMI stellten die ungesättigten Rhodium(III)- und Iridium(III)-Thiolatkomplexe **21**⁺[BAr^F₄]⁻ und **22**⁺[BAr^F₄]⁻ vor (Abbildung 1.5, Mitte).^[39] Mit **23a**⁺[BAr^F₄]⁻ wurde ein strukturell verwandter Rutheniumkomplex ebenfalls beschrieben, allerdings mit einem

^[38] D. Sellmann, R. Prakash, F. W. Heinemann, M. Moll, M. Klimowicz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1913–1916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1877–1880.

^[39] Y. Ohki, M. Sakamoto, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11610–11611.

bidentaten Thiolatliganden (Abbildung 1.5, rechts).^[40] Diese Dimesitylphenylthiolatkomplexe fanden Anwendung in der Aktivierung von Diwasserstoff. Während charakteristische Resonanzen in NMR-Spektren sowohl für $\mathbf{24}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ als auch $\mathbf{25}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ gefunden wurden, konnte die Struktur des Wasserstoffaddukts $\mathbf{25}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ausgehend vom Iridiumkomplex $\mathbf{22}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zusätzlich durch röntgenografische Analyse bestätigt werden (Schema 1.10).^[39]



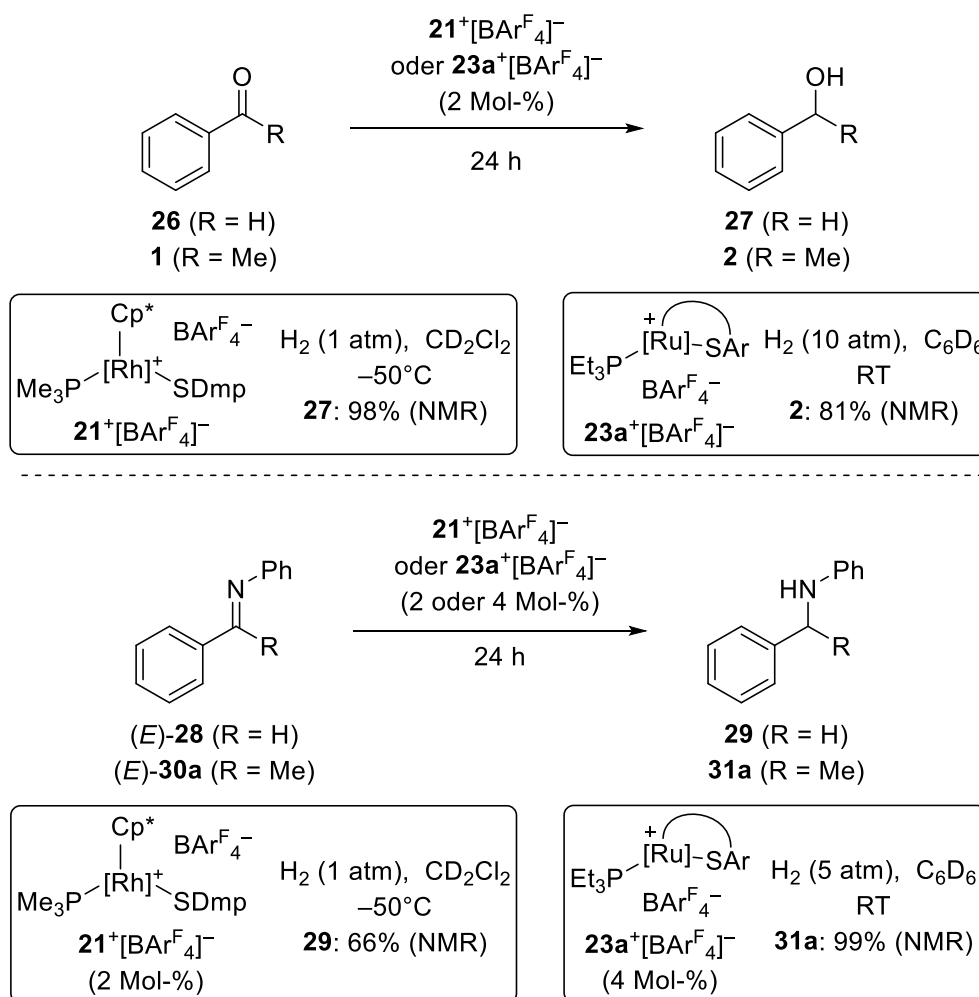
Schema 1.10: Anwendung der OHKI–TATSUMI-Komplexe $\mathbf{21}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und $\mathbf{22}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in der Diwasserstoffaktivierung.

Von Bedeutung sind jedoch quantenchemische Berechnungen zur Natur der Aktivierung selbst.^[41] Für den Rhodiumkomplex $\mathbf{21}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ deuten diese an, dass die Bindungsspaltung zur Bildung von $\mathbf{24}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ heterolytisch verläuft. Im Falle von $\mathbf{22}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ist dagegen ein homolytischer Prozess wahrscheinlich, der mit einer oxidativen Addition an das Metallzentrum beginnt. Das erhaltene Iridium(V)-Hydrid reagiert dann in ähnlicher Weise wie das zuvor besprochene Nickel(IV)-Dihydrid durch reduktive Eliminierung zum Addukt $\mathbf{25}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$. Ein analoges Wasserstoffaddukt für den Rutheniumkomplex $\mathbf{23a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ entzieht sich bisher einer näheren spektroskopischen Charakterisierung. Sowohl $\mathbf{21}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ als auch $\mathbf{23a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zeigten allerdings katalytische Aktivität in der Hydrierung von C=X-Bindungen. So wurde die Reduktion von Benzaldehyd (**26**) zum Alkohol **27** mit dem Rhodiumkomplex $\mathbf{21}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ bei niedrigen Temperaturen erreicht (Schema 1.11, oben).^[42] Bei höheren Temperaturen erwies sich der bidentate Ligand in $\mathbf{23a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ jedoch als unverzichtbar: Während sich das Wasserstoffaddukt $\mathbf{24}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zersetzte, war die Hydrierung von Acetophenon (**1**) zu **2** mit $\mathbf{23a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ auch bei Raumtemperatur möglich.^[40]

^[40] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Kesenheimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1625–1635.

^[41] J. Tao, S. Li, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 857–863.

^[42] M. Sakamoto, Y. Ohki, G. Kehr, G. Erker, K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2820–2824.

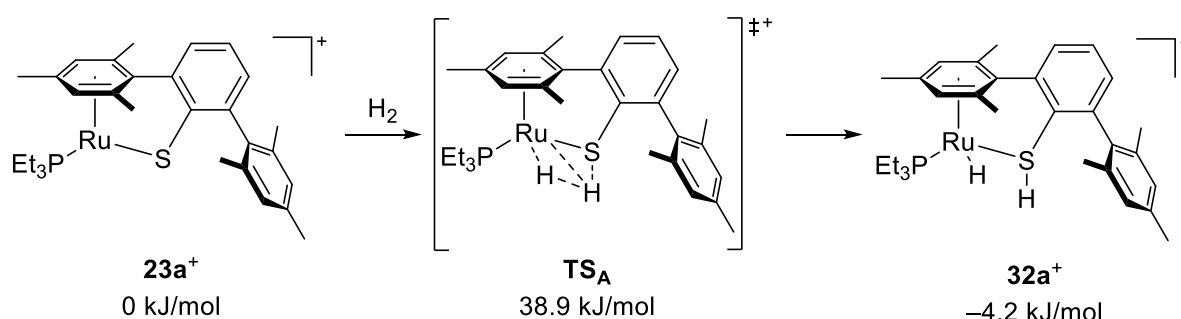


Schema 1.11: Katalytische Hydrierung von Ketonen und Iminen mit den Metallthiolatkomplexen $\mathbf{21}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ und $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$. SDmp = 2,6-Dimesitylphenylthiolat.

Ein ähnliches Ergebnis lieferte die Reduktion von Iminen. Das phenylgeschützte Derivat (*E*)-**28** erforderte mit $\mathbf{21}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ als Katalysator erneut -50°C zur Bildung des Amins **29** in moderater Ausbeute (Schema 1.11, unten).^[42] Eine ähnliche Reaktion mit dem Rutheniumkomplex $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ wurde dagegen erneut bei Raumtemperatur erreicht.^[43] Dabei wurde ausgehend vom Ketimin (*E*)-**30a** das entsprechende Amin **31a** quantitativ gebildet. Neben diesem Substrat wurden weitere geschützte Ketimine mit $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ hydriert. Bemerkenswerterweise zeigte sich in dieser Hydrierung des Ketimins (*E*)-**30a** eine verkürzte Reaktionszeit von 3 h, wenn die Temperatur von Raumtemperatur auf 0°C abgesenkt wurde. Eine Erklärung lieferten quantenchemische Berechnungen, die die einzelnen Schritte der Hydrierung von Ketiminien mit $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ näher beleuchteten. Bedeutsam ist dabei insbesondere der erste Schritt der Wasserstoffaktivierung an der Ruthenium–Schwefel-Bindung. Dieser verläuft ausgehend von $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ über eine Präkoordination des Wasserstoffmoleküls am kationischen Rutheniumzentrum (nicht

^[43] A. Lefranc, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10009–10016.

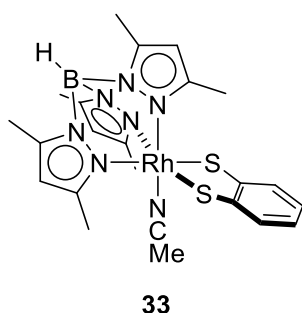
gezeigt). Anschließend wird der Übergangszustand **TS_A** durchlaufen (Schema 1.12), der eine vergleichsweise niedrige Barriere von 38.9 kJ/mol aufweist. Erst bei niedrigen Reaktionstemperaturen wird aufgrund der sich verringenden Entropie die Bildung Wasserstoffaddukts **32a⁺**[BAr^F₄][−] bevorzugt.



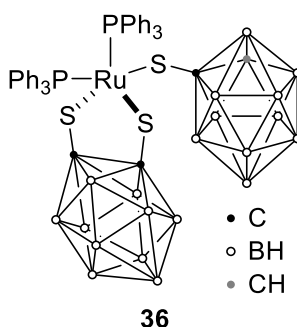
Schema 1.12: Heterolytische Wasserstoffaktivierung mit **23a⁺**[BAr^F₄][−] und GIBBS-Energien der Intermediate bzw. des Übergangszustands. Das Gegenanion ist zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Ein weiteres der wenigen Beispiele in der Hydrierung katalytisch aktiver Thiolatkomplexe stellten SEINO und MIZOBE vor (Abbildung 1.6, links).^[44] Der Rhodiumkomplex **33** wurde ebenfalls zur Reduktion von Iminen eingesetzt.

SEINO & MIZOBE (2009)



YAN (2013)



JORDAN (2017)

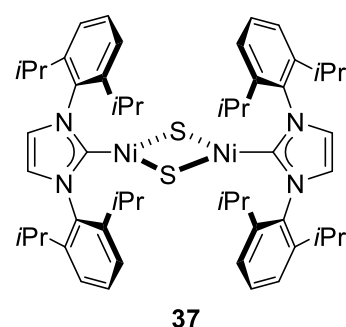
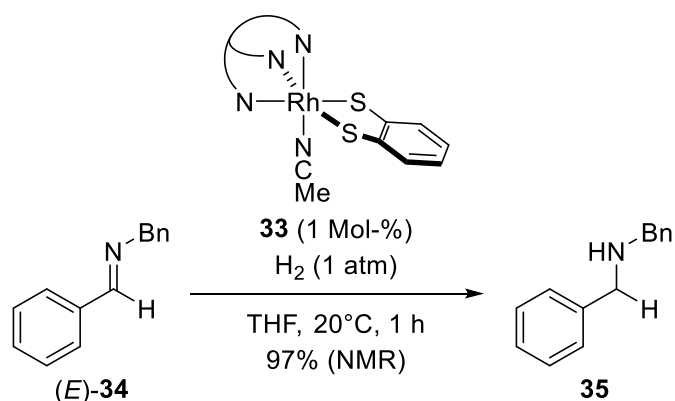


Abbildung 1.6: Zur Diwasserstoffaktivierung geeignete schwefelhaltige Metallkomplexe – Teil IV.

Bei relativ milden Reaktionsbedingungen wurde beispielsweise das benzylsubstituierte Aldimin (*E*)-**34** fast quantitativ zum Amin **35** umgesetzt (Gleichung 1.1). Auch andere geschützte Aldimine konnten mit **33** hydriert werden (nicht gezeigt).

^[44] a) Y. Misumi, H. Seino, Y. Mizobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14636–14637; b) H. Seino, Y. Misumi, Y. Hojo, Y. Mizobe, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3072–3082.



Gleichung 1.1: Katalytische Hydrierung des Aldimins (E)-**34** mit dem Rhodiumkomplex **33**.

Ob allerdings für **33** tatsächlich kooperative Bindungsaktivierung an der Metall–Schwefel-Bindung vorliegt, konnte experimentell nicht vollständig geklärt werden. So war eine Reaktion von **33** mit Diwasserstoff nur in Gegenwart einer zusätzlichen Base wie etwa eines Amins möglich, wodurch das entsprechende Rhodiumhydrid zusammen mit der protonierten Base gebildet wurde (nicht gezeigt).^[44a] Allerdings wurde einige Jahre später die Iminreduktion mit **33** als Katalysator quantenchemisch untersucht. Demnach ist eine Assistenz des Iminsubstrats in der Wasserstoffspaltung unwahrscheinlich, während ein Reaktionspfad über kooperative Bindungsaktivierung energetisch bevorzugt scheint.^[45]

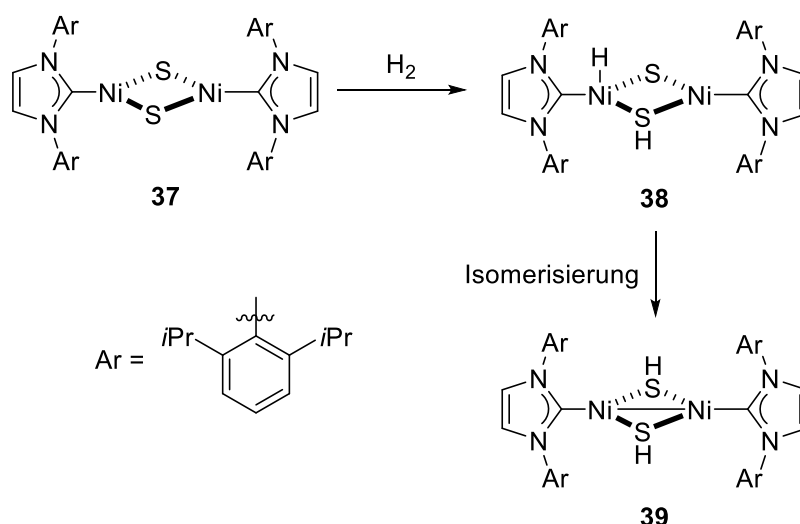
YAN gelang 2013 die Synthese des Ruthenium(III)-Komplexes **36** mit sterisch anspruchsvollen Carboranthiolatliganden (Abbildung 1.6, Mitte).^[46] Auch für diesen Komplex wurde heterolytische Wasserstoffaktivierung vorgeschlagen, er wurde allerdings nicht in der Katalyse verwendet. Ebenso bleibt die Isolierung und Charakterisierung des Wasserstoffaddukts als Schlüsselintermediat offen.

Im Gegensatz dazu ist für den kürzlich von JORDAN beschriebenen, dimeren Nickel(II)-Komplex **37** die heterolytische Aktivierung über die Nickel–Schwefel-Bindung quantenchemisch unterstützt (Abbildung 1.6, rechts).^[47] Während die Bindungsspaltung tatsächlich kooperativ verläuft, kann eine Isomerisierung des gebildeten Komplexes **38** nicht vermieden werden (Schema 1.13). Auf diesem Weg wird **39** gebildet, dessen Struktur zunächst keine Metall–Ligand-Kooperativität vermuten lässt.

^[45] H. Zhang, X. Zhao, D. Chen, *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, 115, 1–5.

^[46] Q. Jiang, Z. Wang, Y. Li, H. Yan, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5880–5882.

^[47] F. Olechnowicz, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, R. F. Jordan, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 9922–9930.



Schema 1.13: Verhalten des Nickelkomplexes **37** in der kooperativen Aktivierung von Diwasserstoff.

1.4 Si–H-Aktivierung an Metall–Ligand-Bindungen

Die Aktivierung von Hydrosilanen^[48] über Metall–Ligand-Kooperativität ist für einige Beispiele beschrieben, über deren katalytische Nutzung wurde allerdings bisher nur begrenzt berichtet. Wie auch für die Diwasserstoffaktivierung wurden häufig Metall–Stickstoff-Bindungen für stöchiometrische Aktivierungen genutzt. Die verwendeten Metalle reichen dabei von Titan^[49,50] über Zirkonium^[51] bis hin zu Tantal,^[52,53] und auch Yttrium wurde zu diesem Zweck eingesetzt.^[54] Daneben zeigten sich auch sauerstoffhaltige Komplexe geeignet zur heterolytischen Bindungsspaltung von Hydrosilanen.^[55] Insbesondere TOSTE leistete unter Verwendung von Rheniumkomplexen Pionierarbeit in diesem Feld.^[56,57]

[48] Für eine allgemeine Übersicht zur Reaktion von Hydrosilanen mit Übergangsmetallen siehe: J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435.

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

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

[51] 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.

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

[53] a) M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3234–3235; b) B. A. MacKay, R. F. Munha, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9472–9483.

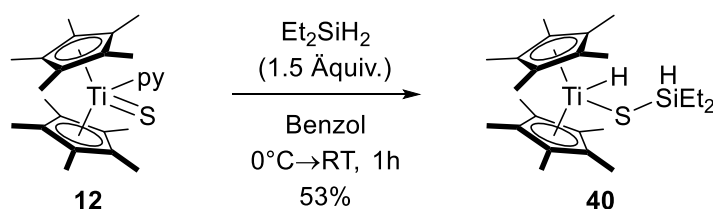
[54] J. Zhou, J. Chu, Y. Zhang, G. Yang, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4337–4340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4243–4246.

[55] Für eine Zusammenfassung zu Molybdän- und Rheniumoxokomplexen siehe: S. C. A. Sousa, I. Cabrita, A. C. Fernandes, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5641–5653.

[56] a) J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4056–4057; b) K. A. Nolin, J. R. Krumper, M. D. Pluth, R. G. Bergman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14684–14696.

Bedeutsam sind in diesem Fall auch katalytische Anwendungen in der Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen.

Die erste Beschreibung kooperativer Aktivierung von Hydrosilanen an Metal–Schwefel-Bindungen geht auf die Gruppe um BERGMAN zurück.^[31] Der Titanocenkomplex **12** war bereits in der Wasserstoffaktivierung verwendet worden (siehe oben). Analog dazu erfolgte bei Umsetzung von **12** mit Diethylsilan die Bildung des Hydrosilanaddukts **40** (Gleichung 1.2), das NMR-spektroskopisch sowie röntgenografisch charakterisiert wurde. Der erhaltene Komplex fand keine Verwendung in der Katalyse, obwohl die Reversibilität der Hydrosilanaktivierung belegt wurde. Für einen analogen Oxokomplex wurde dagegen die bei Raumtemperatur irreversible Aktivierung von Hydrosilanen über die Metall–Sauerstoff-Bindung beobachtet (nicht gezeigt).^[58]



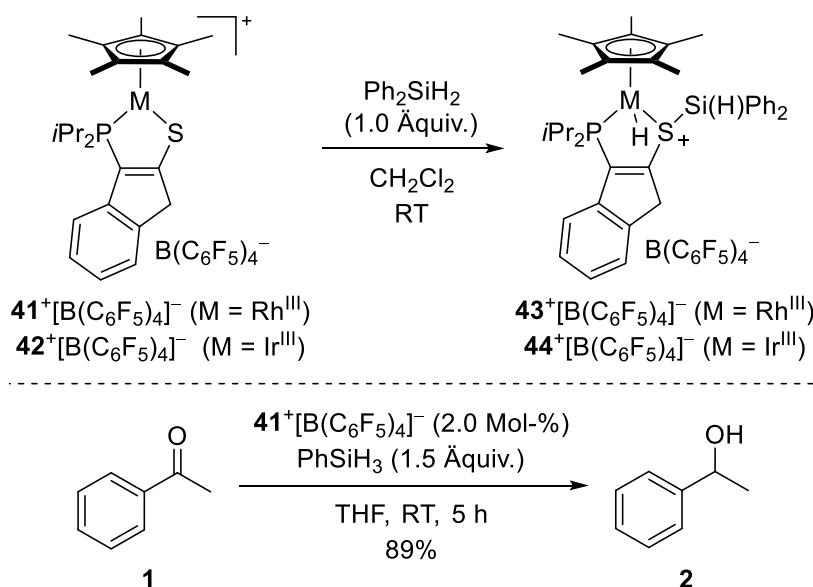
Gleichung 1.2: Heterolytische, reversible Aktivierung von Diethylsilan mit dem Titan–Sulfid-Komplex **12**.

STRADIOTTO und Mitarbeiter beschrieben die Indenkomplexe **41**⁺[BAr^F₄][−] und **42**⁺[BAr^F₄][−] mit Rhodium bzw. Iridium als Zentralatom.^[59] Während im Falle des Iridiumkomplexes **42**⁺[BAr^F₄][−] bei Behandlung mit einem Dihydrosilan das Addukt **44**⁺[BAr^F₄][−] NMR-spektroskopisch analysiert werden konnte (Schema 1.14, oben), steht die Isolierung des Rhodiumanalogons **42**⁺[BAr^F₄][−] aus. Charakteristische Resonanzen in den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren wurden jedoch bei Umsetzung des Rhodiumkomplexes **41**⁺[BAr^F₄][−] unter ähnlichen Bedingungen gefunden. Zudem fand **41**⁺[BAr^F₄][−] in der Katalyse Anwendung. So wurden verschiedene Acetophenonderivate mit Phenylsilan hydrosilyliert, wobei nach Hydrolyse die entsprechenden Alkohole erhalten wurden (Schema 1.14, unten).

^[57] Quantenchemische Betrachtungen stellen inzwischen das Auftreten von Kooperativität bei Verwendung von Rhenium(V)-Oxokomplexen in Frage: a) L. Huang, W. Wang, X. Wei, H. Wei, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3789–3799. Ähnlich verhält es sich mit Molybdänkomplexen: b) X. Ning, J. Wang, H. Wei, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4167–4178.

^[58] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2359–2361.

^[59] K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394–16406.

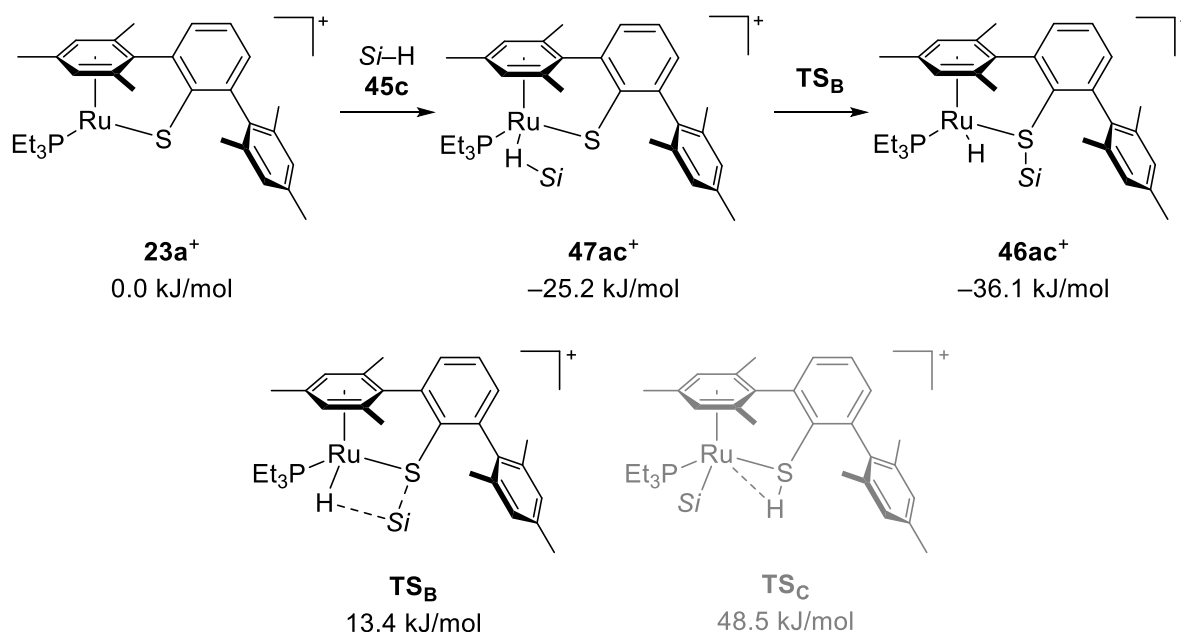


Schema 1.14: Hydrosilanaddukte **43**⁺[BAr^F₄][−] und **44**⁺[BAr^F₄][−] (oben) und katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon (**1**) mit **41**⁺[BAr^F₄][−] (unten). **41**⁺[BAr^F₄][−] wurde *in situ* aus dem entsprechenden Chloridkomplex und LiB(C₆F₅)₄·2.5Et₂O dargestellt.

Bei einer Katalysatorbeladung von 2.0 Mol-% und vergleichsweise milden Temperaturen wurden gute Umsätze von bis zu 99% erzielt. So wurde etwa 1-Phenylethanol (**2**) in 89% Ausbeute isoliert. Der entsprechende Iridiumkomplex **42**⁺[BAr^F₄][−] war dagegen für diese katalytischen Umsetzungen nicht geeignet.

In Zusammenarbeit mit OHKI und TATSUMI verwendete die Gruppe um OESTREICH die Thiolatkomplexe **21**⁺[BAr^F₄][−] und **22**⁺[BAr^F₄][−] sowie **23a**⁺[BAr^F₄][−] zur Aktivierung von Hydrosilanen. All diese Verbindungen hatten Aktivität in der Diwasserstoffspaltung gezeigt, wenngleich sich der bidentate Ligand in **23a**⁺[BAr^F₄][−] bei höheren Temperaturen als unverzichtbar herausgestellt hatte. Nur so war eine Dissoziation des erhaltenen Thiols und damit die Inaktivierung des Katalysators zu vermeiden. Dies bestätigte sich erneut: Während sich **21**⁺[BAr^F₄][−] und **22**⁺[BAr^F₄][−] bei Behandlung mit Hydrosilanen zersetzten, wurden die Hydrosilanaddukte ausgehend von **23a**⁺[BAr^F₄][−] isoliert (Schema 1.15).^[60]

^[60] 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.



Schema 1.15: Verlauf der heterolytischen Bindungsspaltung von Hydrosilanen an der Ruthenium–Schwefel-Bindung von $23a^+[BAR^F_4]$. GIBBS-Energien gezeigt für die Verwendung von Dimethylphenylsilan (**45c**). Si = Triorganosilyl.

Sowohl trialkylsubstituierte Hydrosilane wie Triethyl- (**45a**) oder Ethyldimethylsilan (**45b**) als auch solche mit Aryl- und Alkylsubstituenten, beispielsweise Dimethylphenylsilan (**45c**) und Methylidiphenylsilan (**45d**), eigneten sich für diese kooperative Bindungsaktivierung. Für **45c** gelang gar die röntgenografische Charakterisierung des entsprechenden Addukts $46ac^+[BAR^F_4]^-$ ($Si = Me_2PhSi$, Abbildung 1.7). Die quantenchemische Analyse des Aktivierungsschrittes ergab zunächst, dass der Übergangszustand TS_B im Vergleich zu TS_C (Schema 1.15, unten), der zum regioisomeren Produkt führte, energetisch wesentlich bevorzugt ist. Auf die Präkoordination folgt daher die kooperative, heterolytische Bindungsspaltung über TS_B ($23a^+ + 45c \rightarrow 47ac^+ \rightarrow 46ac^+$). Alternative Aktivierungsmechanismen – beispielsweise über oxidative Addition^[48] oder LEWIS-Base-Aktivierung^[61] von Hydrosilanen – wurden ausgeschlossen. Zudem wurde die Reversibilität der kooperativen Bindungsspaltung experimentell belegt.

^[61] LEWIS-Base-Aktivierung von LEWIS-Säuren, darunter auch die von Hydrosilanen: a) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 1727–1747.

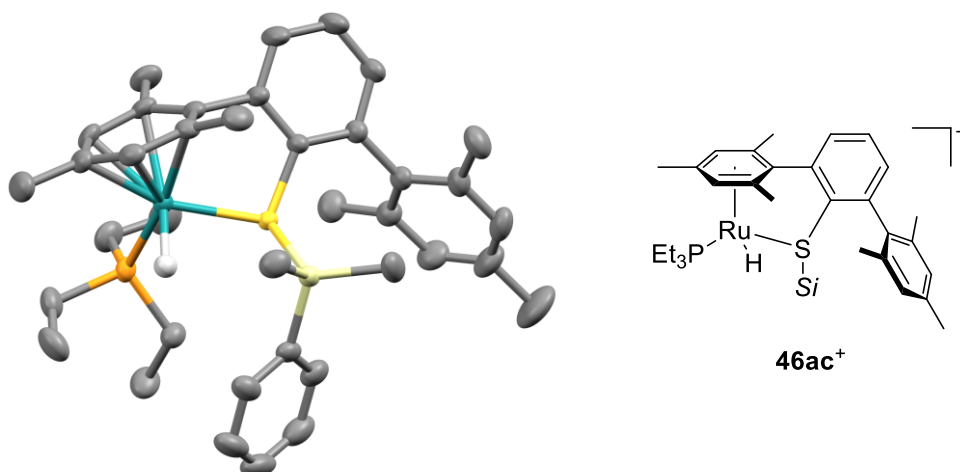


Abbildung 1.7: Molekülstruktur des Hydrosilanaddukts **46ac**⁺[BARF₄]. Das Gegenanion und Wasserstoffatome außer Ru–H sind nicht gezeigt. Si = SiMe₂Ph.

1.5 Kooperative Si–H-Aktivierung an einer polaren Ruthenium–Schwefel-Bindung: Anwendung katalytisch erzeugter Siliciumelektrophile

Das durch elektrophile Aktivierung^[62] aus dem kationischen Komplex **23a**⁺[BARF₄][–] hervorgehende Hydrosilanaddukt kann als metallgebundenes Hydrid und schwefelstabilisiertes Silyliumion aufgefasst werden.^[63] Durch die Reversibilität dieser kooperativen Bindungsaktivierung ist gleichzeitig eine Voraussetzung für die Katalyse grundsätzlich gegeben. In den letzten Jahren gelang der Gruppe um OESTREICH einerseits die Synthese weiterer Vertreter der kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe **23**⁺[BARF₄][–] durch Variation des Phosphinliganden (Abbildung 1.8).

^[62] Eine aktuelle Zusammenfassung der elektrophilen Aktivierung von Hydrosilanen und deren Anwendung in der Katalyse: M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 2298–2335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2260–2294.

^[63] Grundlegende Arbeiten zu schwefelstabilisierten Silyliumionen: a) G. K. S. Prakash, C. Bae, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7646–7649. Schwefelstabilisierte Silyliumionen in DIELS–ALDER-Reaktionen: b) V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, 33, 3618–3628; c) V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, 34, 3358–3373; d) P. Shaykhutdinova, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, 35, 2768–2771. Synthese über die Cyclohexadienylabgangsgruppenstrategie: e) A. Simonneau, T. Biberger, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, 34, 3927–3929.

So wurden neben den von OHKI und TATSUMI vorgestellten Vertretern **23a**⁺[BAr^F₄]⁻ und **23c**⁺[BAr^F₄]⁻ mit Triphenylphosphin als Ligand^[64] die mit Tri(isopropyl)phosphin und Tris(4-fluorphenyl)phosphin ausgestatteten Komplexe **23b**⁺[BAr^F₄]⁻ und **23d**⁺[BAr^F₄]⁻

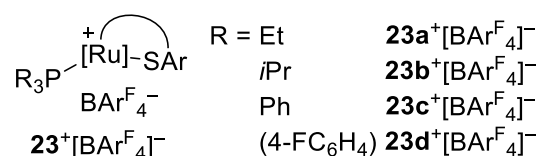
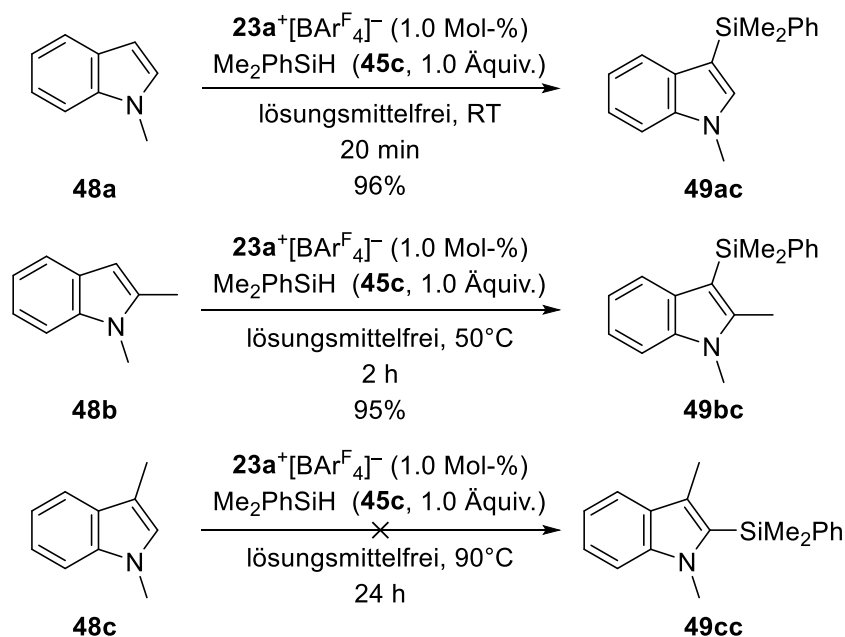


Abbildung 1.8: Vertreter der kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe **23**⁺[BAr^F₄]⁻.

erarbeitet.^[64] Zudem wurden erste katalytische Anwendungen des erhaltenen Siliciumelektrophils in Zusammenarbeit mit OHKI und TATSUMI gezeigt.^[65] Als elektronenreiche Substrate wurden *N*-geschützte Indole eingesetzt, die selektiv in C3-Position funktionalisiert wurden (Schema 1.16).^[66,67] Das methylgeschützte Indol **48a** wurde in sehr guter Ausbeute bei niedriger Katalysatorbeladung regioselektiv zu **49ac** silyliert. Unterschiedliche Schutzgruppen sowie weitere Substituenten am Benzolkern der Indole wie etwa Alkylgruppen, aber auch halogenierte Substrate wurden toleriert (nicht gezeigt).



Schema 1.16: Silylierung methylgeschützter Indole katalysiert durch **23a**⁺[BAr^F₄]⁻.

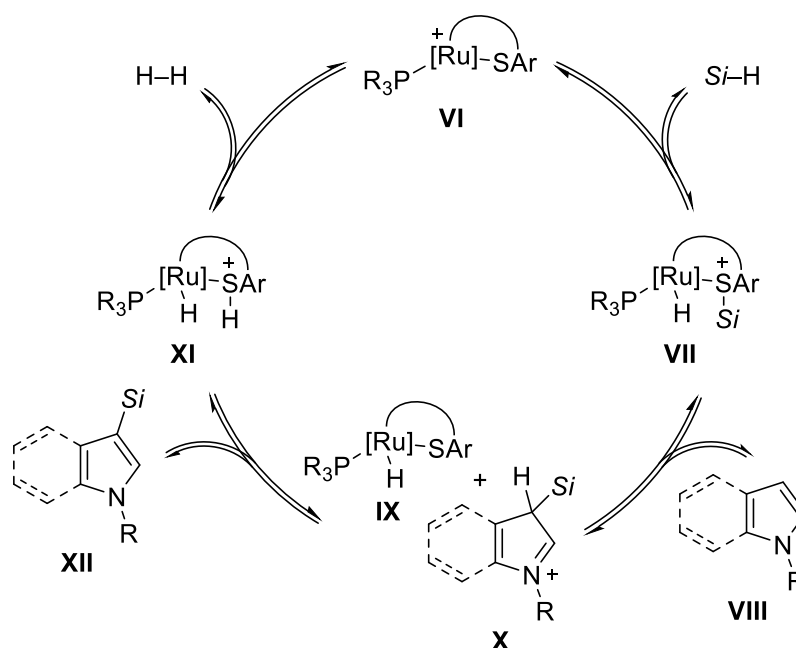
^[64] Für eine Zusammenfassung der Anwendung verschiedener Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe **23**⁺[BAr^F₄]⁻ siehe: L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1258–1269.

^[65] H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315.

^[66] Für eine Übersicht zur C–H-Silylierung siehe: C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975.

^[67] Zur Bildung des regioisomeren Produkts wird Kalium-*tert*-butanolat als Katalysator eingesetzt: A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, *518*, 80–84.

Auch das C2-methylierte Substrat **48b** lieferte bei leicht erhöhter Temperatur mit vollständiger Regioselektivität das Produkt **49bc**. Eine Substitution in C3-Position wie in **48c** lenkte *nicht* zum Regioisomer **49cc**. Die Regioselektivität ist damit ein Produkt elektronischer Kontrolle, was im Einklang mit einem Mechanismus über elektrophile aromatische Substitution^[68] steht (Schema 1.17). Zunächst ergibt die kooperative Aktivierung von Hydrosilanen mit **VI** das Hydrosilanaddukt **VII** (**VI** + Si-H $\rightarrow$ **VII**). Daraufhin wird die positive polarisierte Silyleinheit auf den elektronenreichen Heterocyclus **VIII** übertragen, wodurch sich das neutrale Rutheniumhydrid **IX** und das WHELAND-Intermediat **X** bilden (**VII** + **VIII** $\rightarrow$ **IX** + **X**). Theoretisch könnte das Hydrid **IX** als Reduktionsmittel agieren, allerdings wurde das auf diese Weise entstehende Indolin nur in Spuren beobachtet. Stattdessen fungiert **IX** hauptsächlich als Base, sodass der Hauptreaktionspfad in der Deprotonierung des WHELAND-Intermediats **X** besteht (**IX** + **X** $\rightarrow$ **XI** + **XII**). Auf diesem Weg bildet sich neben dem Produkt **XII** das Wasserstoffaddukt **XI**. Bei Raumtemperatur setzt **XI** reversibel Diwasserstoff frei,^[43] wodurch der aktive Katalysator **VI** zurückerhalten wird (**XI** $\rightarrow$ **VI** + H₂).



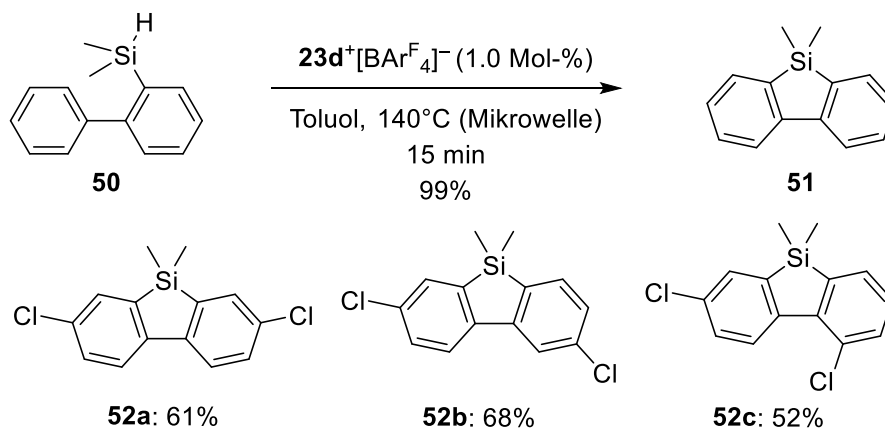
Schema 1.17: Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Silylierung von Indol- und Pyrrolderivaten.

Neben Indolderivaten wurde auch Pyrrol als Substrat verwendet. Dabei wurde zunächst die ungeschützte N-H-Funktion dehydrierend silyliert, gefolgt von einer sterisch kontrollierten FRIEDEL–CRAFTS-artigen Silylierung in C3-Position (nicht gezeigt).^[69] Auch auf eine

^[68] Für eine Zusammenfassung elektrophiler aromatischer Substitutionen mit Siliciumelektrophilen siehe: S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 52–59; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 52–59.

^[69] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1506–1508.

intramolekulare Variante konnte das Konzept dieser elektrophilen Substitution erweitert werden. Die Synthese diverser Dibenzosilole gelang dabei durch Verwendung des Rutheniumkatalysators **23d**⁺[BAR^F₄][−] (siehe Abbildung 1.8) mit einem elektronenarmen Phosphinliganden (Schema 1.18).^[70]



Schema 1.18: Darstellung von Dibenzosilolen mit funktionalisierten Phenylengruppen durch intramolekulare, elektrophile Silylierung.

Bei hohen Reaktionstemperaturen und perforierten Verschlüssen zur Sicherstellung des Entweichens gasförmigen Diwasserstoffs konnte das Biphenylhydrosilan **50** beispielsweise in kurzer Reaktionszeit quantitativ zum Dibenzosilol **51** umgesetzt werden. Neben Alkyl- und Arylsubstituenten am Siliciumatom wurden funktionelle Gruppen wie Halogene oder auch ein silylgeschützter Alkohol erfolgreich eingesetzt (nicht gezeigt). Eindrucksvoll ist die Synthese der regioisomeren funktionalisierten Dibenzosilole **52a–c**, die zwar in geringeren Ausbeuten, aber mit perfekter Regioselektivität erhalten wurden. Schließlich konnten durch Kombination der inter- und intramolekularen Silylierung anellierte Silole wie **53**^[71] dargestellt werden

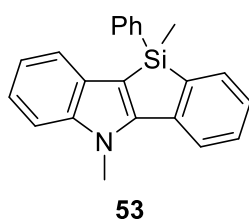


Abbildung 1.9: Struktur des Indolosilols **53**.

(Abbildung 1.9). Allerdings war für diese zweifache dehydrierende Kupplung eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 180°C nötig.

Die dehydrierende Silylierung als Hauptreaktionspfad (Schema 1.19, rechts) wurde auch bei der Umsetzung von Ketimininen^[72] und Ketonen^[73] **XIII** beobachtet. In beiden Fällen bildete sich unter Verwendung katalytischer Mengen

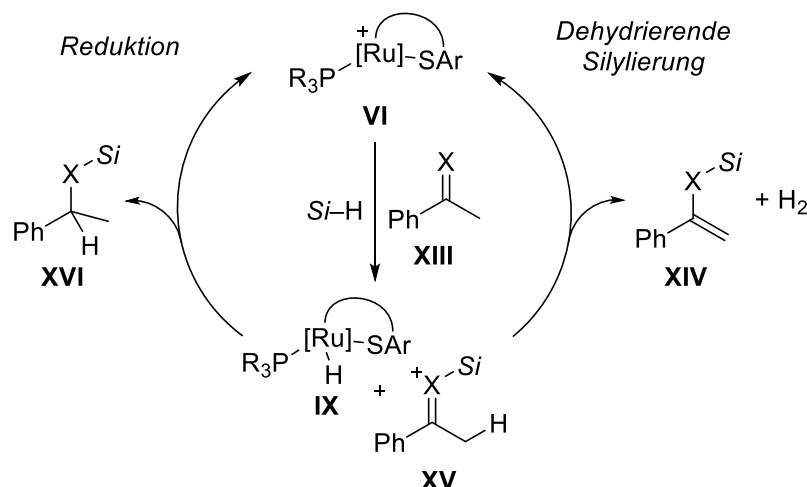
^[70] L. Omann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10414–10418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10276–10279.

^[71] L. Omann, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, 36, 767–776.

^[72] J. Hermeke, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9250–9254.

^[73] C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2842–2845.

des kationischen Thiolatkomplexes **VI** hauptsächlich das *N*-silylierte Enamin bzw. der Silylenolether **XIV**.



Schema 1.19: Reduktion und dehydrierende Silylierung als konkurrierende Reaktionspfade. X = NR, O.

Dagegen war die direkte Hydridübertragung von **IX** auf das Intermediat **XV** von untergeordneter Bedeutung (Schema 1.19, links); die entsprechenden Produkte **XVI** bildeten sich jeweils nur in Spuren.

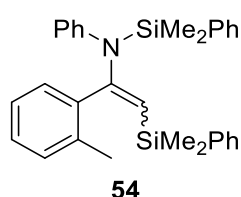


Abbildung 1.10: Struktur des disilylierten Enamins **54**.

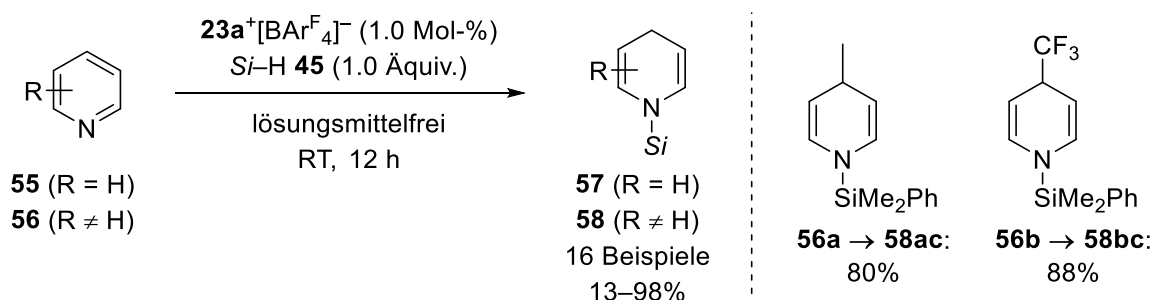
Im Falle der Silylierung von Ketiminen wurde durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen der Reaktionspfad hin zu einer zweifachen dehydrierenden Kupplung gelenkt. Das disilylierte Enamin **54** (Abbildung 1.10) etwa wurde unter Verwendung des Katalysators **23b**⁺[BAR^F₄][−] mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Hydrosilans quantitativ erhalten werden.^[72] Im Gegensatz zur dehydrierenden Kupplung als hauptsächlichem Reaktionspfad bei Ketiminen und Ketonen gelang unter Verwendung von Pyridin (**55**)^[74] und weiteren stickstoffhaltigen Heterocyclen in Verbindung mit dem kationischen Ruthenium(II)-Komplex **23a**⁺[BAR^F₄][−] die selektive Reduktion zu Dihydropyridinen.^[75,76] Herkömmliche Methoden der Pyridinhydrosilylierung liefern in der

[74] Eine umfassende Übersicht inklusive stöchiometrischer Methoden zur Dearomatisierung von Pyridinen liefert: S. Park, S. Chang, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 7828–7847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 7720–7738.

[75] Übersichtsartikel zu Dihydropyridinen: a) U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 1–42; b) D. M. Stout, A. I. Meyers, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 223–243; c) R. Lavilla, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1141–1156.

[76] C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10260–10263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10076–10079.

Regel das 1,2-Regioisomer^[77,78] oder Überreduktion des reaktiveren Enaminintermediats.^[79,80] Dagegen wurden mit **23a**⁺[BAr^F₄]⁻ verschiedene Pyridine wie **55** und **56** regio- und chemoselektiv zu 1,4-Dihydropyridinen **57** und **58** umgesetzt (Schema 1.20).^[76] Hydrosilane wie Ethyldimethylsilan (**45b**), Dimethylphenylsilan (**45c**) und Methylphenylsilan (**45d**) lieferten die entsprechenden Reduktionsprodukte in sehr guten Ausbeuten. Auch benzanellierte Derivate wie Chinoline und Isochinoline gingen die Transformation problemlos ein (nicht gezeigt).^[81]

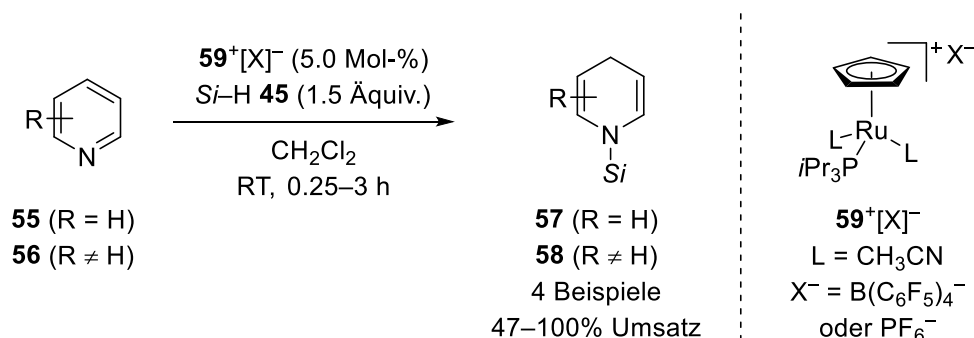


Schema 1.20: Hydrosilylierung von Pyridinen mit **23a**⁺[BAr^F₄]⁻.

Bemerkenswert ist, dass auch ein Substituent in 4-Position nicht zum 1,2-Isomer lenkte. So wurden etwa die Dihydropyridine **58ac** und **58bc** mit vollständiger Regioselektivität erhalten. In einer zuvor von NIKONOV dokumentierten elektrophilen Hydrosilylierung^[82] mit dem

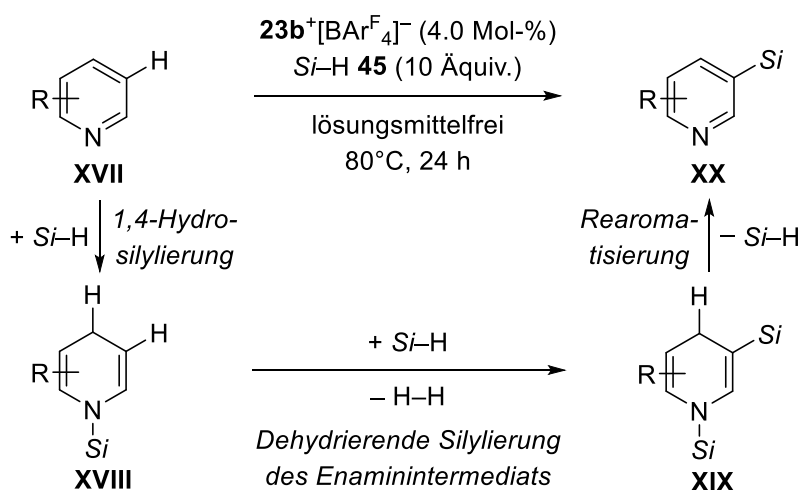
- [77] Hydrosilylierung von Pyridinen mit Palladiumkatalysatoren, die zu Mischungen aus 1,2- und 1,4-isomeren Produkten führte: N. C. Cook, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3396–3403.
- [78] Für eine Arbeit zur 1,2-Reduktion, allerdings mit einem über oxidative Addition an einen Iridiumkomplex verlaufenden Mechanismus siehe: J. Jeong, S. Park, S. Chang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5362–5370.
- [79] Überreduktion unter Verwendung von Titankatalysatoren: L. Hao, J. F. Harrod, A.-M. Lebus, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H.-G. Woo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3314–3318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3126–3129; b) J. F. Harrod, R. Shu, H.-G. Woo, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1075–1085.
- [80] Eine alternative elektrophile Silylierung unter Verwendung von Tris(pentafluorphenyl)boran (B(C₆F₅)₄) lieferte in der Regel Überreduktion. Nach Art des Hydrosilans und der Reaktionsbedingungen kann sowohl die Bildung von Tetrahydropyridinen bzw. -chinolinen als auch von vollständig reduzierten Piperidinen erreicht werden: a) N. Gandhamsetty, S. Joung, S.-W. Park, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16780–16783; b) N. Gandhamsetty, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15176–15184. Unter Kopplung von Hydrosilylierung und Transferhydrierung lassen sich ebenfalls Piperidine bilden: c) Z.-Y. Liu, Z.-H. Wen, X.-C. Wang, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5911–5914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5817–5820.
- [81] Kürzlich erschien eine Arbeit zur 1,4-selektiven Hydrosilylierung mit einem Zirkonium(III)-enthaltenden metallorganischen Gerüst: P. Ji, X. Feng, S. S. Veroneau, Y. Song, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15600–15603.
- [82] a) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387; b) S.-H. Lee, D. V. Gutsulyak, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2013**, *32*, 4457–4464.

Rutheniumkomplex $59^+[X]^-$ ($X = B(C_6F_5)_4$ oder PF_6) hatten sich genau solche Substrate als problematisch herausgestellt: Während in 4-Position unsubstituierte Pyridine regioselektiv hydrosilyliert wurden (Schema 1.21), zeigte sich etwa 4-Picolin (**56a**) als vollkommen unreaktiv.



Schema 1.21: Elektrophile Hydrosilylierung von Pyridinen mit dem Rutheniumkomplex $60^+[X]^-$.

In einer Kombination aus 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen mit $23^+[BAR^F_4]^-$ und Silylierung des Enaminintermediates gelang die Erweiterung auf die C3-Silylierung von Pyridinen.^[83] Diese Umsetzung entspricht formal einer elektrophilen aromatischen Substitution am Pyridinkern. Unter Variation des Arylsubstituenten in 6-Position des Pyridinkerns wurden die regioselektiv silylierten Produkte in moderaten Ausbeuten erhalten. Mechanistische Experimente zeigten, dass zunächst eine Hydrosilylierung des Pyridins **XVII** zu **XVIII** wahrscheinlich ist (Schema 1.22). Die folgende dehydrierende Silylierung des Enamin-substrukturelements führt zum Dihydropyridin **XIX**, das zum Produkt **XX** rearomatisiert.^[84]

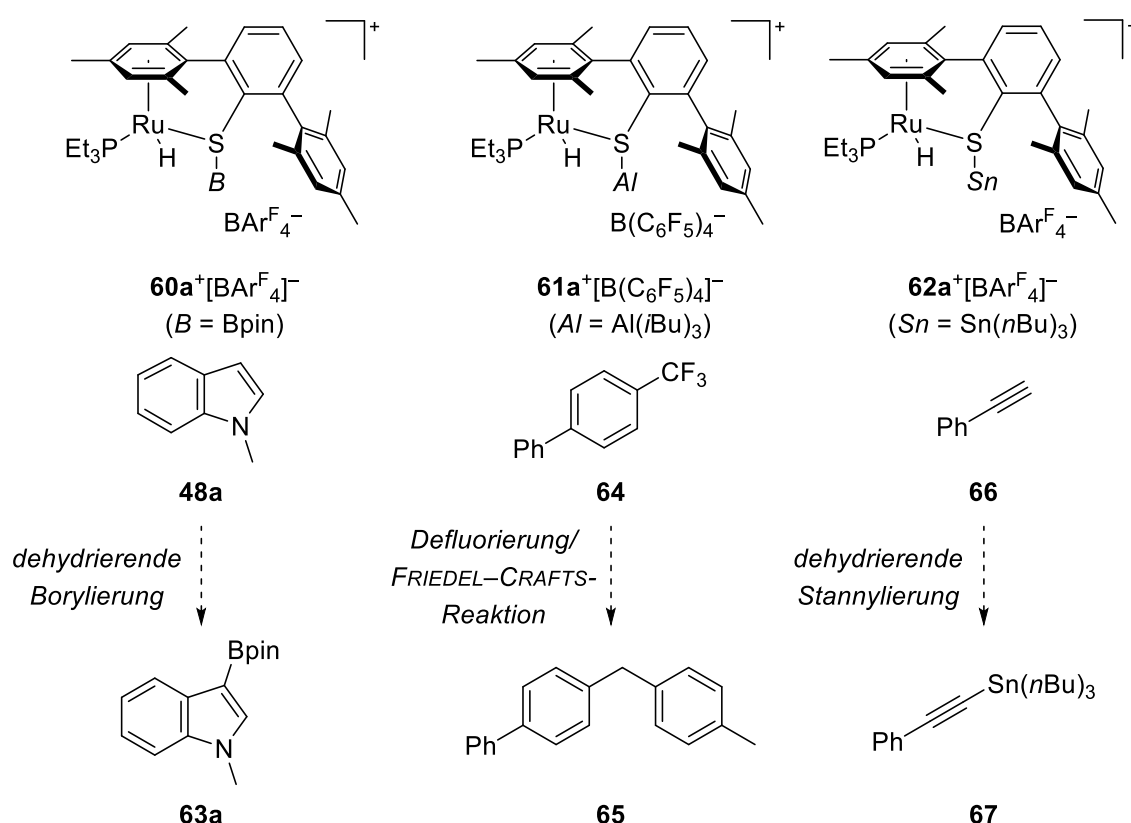


Schema 1.22: Teilschritte der formalen elektrophilen aromatischen Substitution am Pyridinkern.

^[83] S. Wübbolt, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 16103–16106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15876–15879.

^[84] Eine ähnliche C3-Silylierung, allerdings gekoppelt mit Reduktion, wurde von CHANG beschrieben. Siehe Lit. 80b.

Außerhalb der Pyridinhydrosilylierung gelang der Einsatz der Katalysatoren **23**⁺[BAr^F₄][−] in drei weiteren Reduktionsreaktionen. Einerseits wurde Kohlenstoffdioxid hydrosilyliert, wobei nach Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere in Abhängigkeit der Temperatur, selektiv bestimmte Oxidationstufen der Produkte erhalten wurden.^[85] Andererseits erfolgte mit dem katalytisch erzeugten Siliciumelektrophil die Hydrodefluorierung von Trifluormethylgruppen elektronenreicher Aniline.^[86] Jüngst wurde zudem die chemoselektive Reduktion von Nitrilen in Abhängigkeit vom eingesetzten Hydrosilan erzielt.^[87] Schließlich eigneten sich neben Hydrosilanen auch Hydroborane,^[88] -alane^[89] und -stannane^[90] zur kooperativen Aktivierung an der polaren Ruthenium–Schwefel-Bindung (Schema 1.23).



Schema 1.23: Kooperative Aktivierung von Hydroboranen (links), -alanen (Mitte) und -stannanen (rechts) sowie Produkte der katalytischen Transformationen unter Verwendung dieser Elektrophile. pin = pinacolato.

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

[86] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1248–1251.

[87] S. Wübbolt, M. Oestreich, *Synlett* **2017**, *28*, 2411–2414.

[88] T. Stahl, K. Mütter, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981.

[89] F. Forster, T. T. Metsänen, E. Irran, P. Hrobárik, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16334–16342.

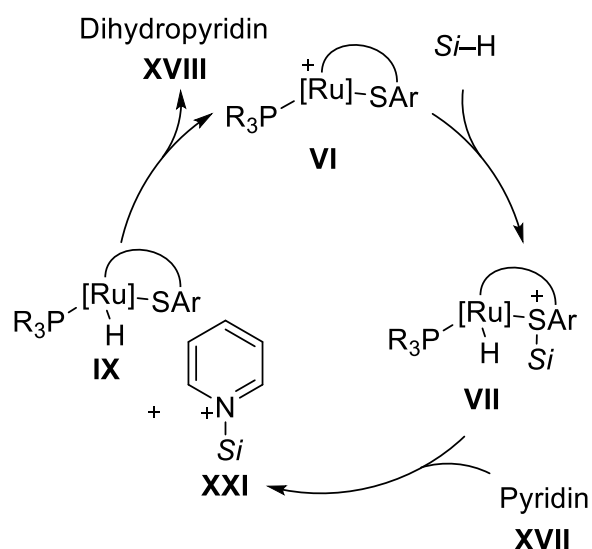
[90] F. Forster, V. M. Rendón López, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1259–1262.

Die Charakterisierung der entsprechenden Addukte **60a**⁺[BAr^F₄]⁻, **61a**⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ und **62a**⁺[BAr^F₄]⁻ gelang dabei NMR-spektroskopisch. Im Falle von Boranen und Alanen wurde darüber hinaus die Molekülstruktur dieser bzw. ähnlicher Addukte röntgenografisch gesichert. Außerdem wurden die so erzeugten Hauptgruppenelektrophile in der Katalyse eingesetzt. Während das Boranaddukt **60a**⁺[BAr^F₄]⁻ zur regioselektiven Borylierung von Indolen verwendet wurde (**48a** → **63a**), konnten mit dem hochreaktiven, stabilisierten Alumeniumion in **61a**⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ Substrate wie **64** defluoriert werden;^[89] durch FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion der intermediären Carbeniumionen mit Toluol wurden dann Kupplungsprodukte wie **65** erhalten. Jüngst gelang mit **62a**⁺[BAr^F₄]⁻ die dehydrierende Stannylierung etwa von Phenylacetylen (**66**) zum Alkynylstannan **67**.^[90]

1.6 Problemstellung und Zielsetzung

In der Vergangenheit wurde die Aktivierung von Hydrosilanen mit den vorgestellten kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexen für unterschiedliche katalytische Zwecke genutzt. In einigen dieser Anwendungen ergab sich die Möglichkeit, durch Reduktion, aber in einigen Fällen auch durch dehydrierende Silylierungen chirale Verbindungen als Produkte zu erzeugen. So liefert die 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen bei Wahl geeigneter Substrate mit Substituenten in 4-Position und einer weiteren Position chirale Dihydropyridine. Darüber hinaus können – neben den *N*-Silylenaminen und Silylenolethern als Hauptprodukte – chirale *N*-Silylamine sowie Silylether erhalten werden. Schließlich ergeben sich durch Wahl geeigneter Substituenten an den Phenyleneinheiten siliciumstereogene Dibenzosilole. Die grundsätzliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung chiraler Katalysatoren ausgehend von den Rutheniumkomplexen **23**⁺[BAr^F₄]⁻ als Stammverbindung und deren Anwendung für diese katalytischen Umsetzungen.

Im Zuge dessen sollte zunächst der Mechanismus der Pyridinhydrosilylierung mit kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexen überprüft werden. Der vorgeschlagene Katalysezyklus beinhaltet ausgehend von **VI** neben dem bereits charakterisierten Hydrosilanaddukt **VII** das Rutheniumhydrid **IX** (Schema 1.24).^[76] Insbesondere sollte geklärt werden, ob das postulierte Hydrid **IX** tatsächlich ausgehend von **VII** und dem Substrat **XVII** gebildet wird. Die unabhängige Darstellung der Intermediate **IX** und **XXI** stand daher im Mittelpunkt. Unter Verwendung dieser Zwischenstufen in stöchiometrischen Experimenten sollte dann die Gültigkeit des gezeigten Vorschlags überprüft werden. Insbesondere war zu klären, ob das Hydrid **IX** am enantioselektivitätsbestimmenden Schritt der Hydridübertragung auf das Pyridiniumion **XXI** zur Bildung der Dihydropyridine **XVIII** beteiligt ist. Nur in diesem



Schema 1.24: Vorgeschlagener Katalysecyclus für die Hydrosilylierung von

Fall ist die Synthese chiraler Komplexe mit dem Ziel der asymmetrischen Reduktion von Pyridinderivaten sinnvoll.

Im Hinblick auf die Darstellung chiraler Abkömmlinge des Komplexes **VI** sind mehrere Ansatzpunkte möglich. Sowohl die Verwendung chiraler Gegenanionen^[91] als auch die Synthese eines axial chiralen, bidentaten Thiolatliganden^[92] wurden parallel zur vorliegenden Arbeit bereits als Ziele zur Darstellung chiraler Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe verfolgt. Darüber hinaus ist naheliegend, den direkt am Rutheniumzentrum gebundenen

Liganden zu variieren. Daher sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit überprüft werden, ob sich die als monodentate Liganden in Frage kommenden N-heterocyclischen Carbene (NHCs) als Alternative zu Phosphinen eignen. Zunächst wurde die grundsätzliche Anwendbarkeit an leicht zugänglichen, achiralen Vertretern dieser Substanzklasse untersucht (Abbildung 1.11, links).^[93] Die beispielsweise mit Carbenen der gezeigten allgemeinen Struktur erhaltenen Komplexe sollten nicht nur im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität, sondern auch im Bezug auf die Chemo- und Regioselektivität überprüft werden. Das Ziel war eine mögliche Ausweitung der für die Thiolatkomplexe in Frage kommenden *chiralen* Liganden auf Vertreter dieser großen Verbindungsklasse (Abbildung 1.11, Mitte und rechts).

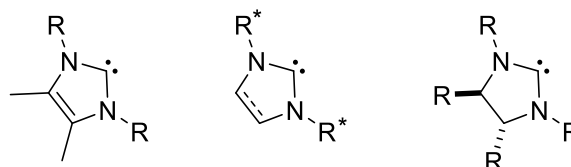


Abbildung 1.11: Mögliche achirale und chirale Vertreter von NHC-Liganden.

^[91] Für die Synthese eines axial chiralen, schwach koordinierenden Borates siehe: a) P. Pommerening, J. Mohr, J. Friebe, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2312–2316; b) C. K. De, R. Mitra, B. List, *Synlett* **2017**, 28, 2435–2438. Die Verwendung als Gegenanion zum kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex: c) P. Pommerening, geplante Dissertation, Technische Universität Berlin, **2019**.

^[92] Synthese und Anwendung eines axial chiralen Thiolatliganden für kationische Ruthenium(II)-komplexe: S. Wübbolt, M. S. Maji, E. Irran, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 6213–6219.

^[93] Auf die Auswahl der Liganden wird in den jeweiligen Kapiteln genauer eingegangen.

Im Hinblick auf die Struktur herkömmlicher Vertreter der kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe $23^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ liegt die Verwendung chiraler, monodentater Phosphine als

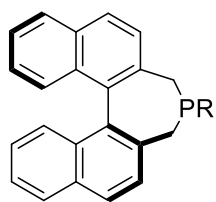


Abbildung 1.12: Struktur chiraler Phosphine.

Liganden nahe. Dabei standen neben phosphorstereogenen Phosphinen (nicht gezeigt) auch solche mit axial-chiralem Binaphthylrückgrat, etwa Phosphepine im Mittelpunkt (Abbildung 1.12). Diese ausgewählten Vertreter chiraler Phosphine sollten dargestellt und als Liganden zur Synthese der Komplexe $23^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ eingesetzt werden. Bei erfolgreicher Darstellung der Komplexe sollten diese im Hinblick auf ihre

katalytische Aktivität und Enantioselektivität unter Verwendung von Hydrosilanen in verschiedenen Umsetzungen untersucht werden (Abbildung 1.13).

Dabei war vordergründiges Ziel, in der 1,4-Hydrosilylierung prochiraler, 4-substituierter Pyridinderivate Enantioinduktion zu erwirken. Zudem sollte die Möglichkeit zur asymmetrischen Reduktion von Ketiminen und Ketonen in Betracht gezogen werden. Zur Bildung chiraler Produkte war aber zunächst die Lenkung der Reaktion von der dehydrierenden Silylierung hin zur vollständigen Reduktion die Grundlage. Ferner wurde die Synthese siliciumstereogener Dibenzosilole unter Verwendung der dargestellten Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe verfolgt ausgehend von Biphenylhydrosilanen verfolgt.

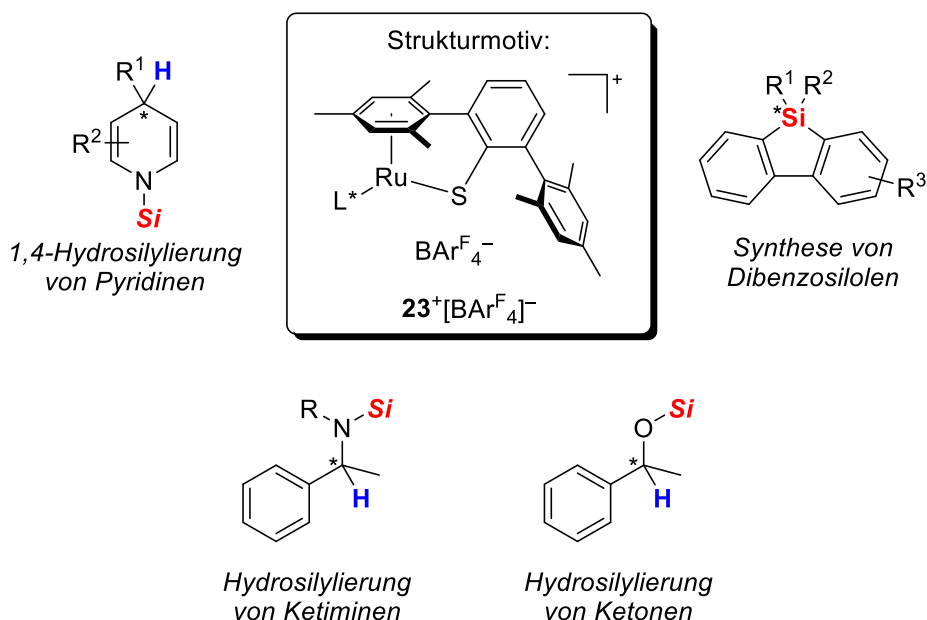


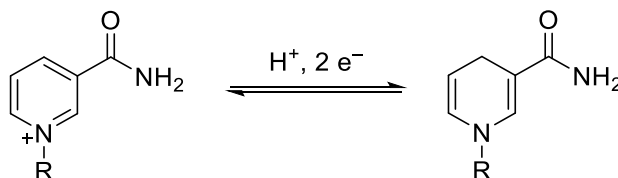
Abbildung 1.13: Anwendungsmöglichkeiten chiraler Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe. L^* = chiraler Ligand.

2 MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROSILYLIERUNG VON PYRIDINEN MIT KATIONISCHEN RUTHENIUM(II)-THIOLATKOMPLEXEN

Das vorliegende Kapitel beschreibt die Synthese und Reaktionen von postulierten Intermediaten in der Pyridinhydrosilylierung mit dem kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23a**⁺[BAR^F₄]⁻. Daraus abgeleitet wird ein erweiterter Katalysezyklus vorgestellt.^[94]

2.1 Metallhydride für die selektive Reduktion von Pyridiniumionen

Das Redoxgleichgewicht zwischen NAD⁺ und NADH^[95] (NADH = Nikotinamadenindinukleotid, Gleichung 2.1) entspricht einer regioselektiven Reduktion eines Pyridiniumions bzw. Oxidation eines Dihydropyridins. Als solche hat diese wichtige biologische Umwandlung Bedeutung in der Übergangsmetallkatalyse erlangt, wobei insbesondere die Verwendung von Dihydropyridinen^[75] in Transferhydrierungen^[96] im Vordergrund steht.



Gleichung 2.1: Redoxgleichgewicht von Pyridiniumion und 1,4-Dihydropyridin. Für NADH: R = D-Riboseadenosindiphosphat.

Eng verbunden damit ist die Möglichkeit der Übertragung eines metallgebundenen Hydrids auf ein Pyridiniumion.^[97] Grundlegende Arbeiten dazu unter Verwendung von Rhodium(III)-

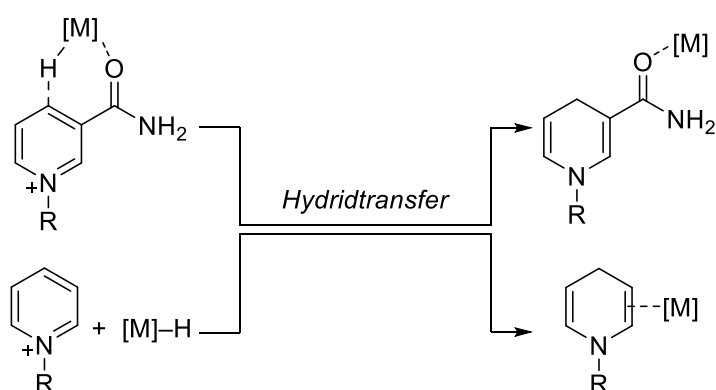
^[94] S. Bähr, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5613–5622.

^[95] Übersichtsartikel zu NAD(P)H und Modellverbindungen: a) Y. Murakami, J.-i. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 721–758; b) A. McSkimming, S. B. Colbran, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5439–5488; c) C. E. Paul, I. W. C. E. Arends, F. Hollmann, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 788–797; d) T. Quinto, V. Köhler, T. R. Ward, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 321–331.

^[96] C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498–2518.

^[97] Das erste Beispiel einer metallkatalysierten Regenerierung von NADH wurde von WHITESIDES beschrieben: O. Abril, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1552–1554.

Komplexen wurden von STECKHAN vorgestellt,^[98] während sich FISH und Mitarbeiter insbesondere auf mechanistische Untersuchungen konzentrierten.^[99] Inzwischen wurde die Bandbreite der zur Reduktion von Pyridiniumionen geeigneten Metallkomplexe von Rhodium(III)- und Iridium(III)- um Ruthenium(II)-Komplexen erweitert,^[100] und jüngst wurde auch über geeignete Eisen(II)-Hydride berichtet.^[101] Auf der anderen Seite wurden eine Reihe von Modellverbindungen für NADH mit verschiedenen Substituenten in C3-Position untersucht. Dabei zeigte sich die entscheidende Bedeutung einer Amidgruppe, deren Koordination an das Metallzentrum wesentlich zur Reaktivität und Regioselektivität beiträgt (Schema 2.1, oben).^[99a,100e] Oftmals wurden die Dihydropyridinprodukte nicht erhalten, wenn ein solcher Substituent fehlte.



Schema 2.1: Reduktion von Pyridiniumionen mit (oben) und ohne (unten) koordinierenden Substituenten in C3-Position.

^[98] Rhodium(III)-katalysierte NAD(P)H-Bildung aus Formiat: R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1150–1151.

^[99] a) H. C. Lo, O. Buriez, J. B. Kerr, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1524–1527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1429–1432; b) S. Ogo, O. Buriez, J. B. Kerr, R. H. Fish, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *589*, 66–74; c) H. C. Lo, C. Leiva, O. Buriez, J. B. Kerr, M. M. Olmstead, R. H. Fish, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6705–6716.

^[100] Ausgewählte Beispiele für Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexe: a) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, E. Dietz, M. Frede, E. Spika, *Organometallics* **1991**, *10*, 1568–1577; b) Y. Maenaka, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9417–9427. NAD⁺-Modellverbindungen in Verbindung mit Ruthenium(II)-Komplexen: c) R. T. Hembre, S. McQueen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2141–2142; d) Y. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, A. F. A. Peacock, P. J. Sadler, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 483–488; e) K. Koga, Y. Matsubara, T. Kosaka, K. Koike, T. Morimoto, O. Ishitani, *Organometallics* **2015**, *34*, 5530–5539 und darin zitierte Literatur. Ein Beispiel eines Rhenium(I)-Komplexes: f) A. Kobayashi, H. Konno, K. Sakamoto, A. Sekine, Y. Ohashi, M. Iida, O. Ishitani, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4219–4226. Rhodium(III)-, Iridium(III)-, und Ruthenium(II)-Komplexe mit Phenanthrolinliganden: g) J. Canivet, G. Süss-Fink, P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4736–4742.

^[101] F. Zhang, J. Jia, S. Dong, W. Wang, C.-H. Tung, *Organometallics* **2016**, *35*, 1151–1159.

Von einer vergleichsweise seltenen 4-selektiven Reduktion eines Pyridiniumions ohne Substituent in C3-Position berichteten ISHITANI und Mitarbeiter. Des Weiteren zeigten sie, dass in diesem Fall eine η^2 -Koordination des gebildeten Dihydropyridins auftreten kann (Schema 2.1, unten).^[102]

Überdies wurde der Mechanismus des Hydridtransfers von Metallhydriden auf Pyridiniumionen eingehend untersucht.^[100c,101,103] Dieser könnte entweder über einen konzertierten, ionischen Weg oder zweistufig über einen Einelektronentransfer („*single electron transfer*“, SET), gefolgt von einer Wasserstoffatomübertragung („*hydrogen atom transfer*“, HAT) vonstatten gehen. Der bevorzugte Mechanismus und die oftmals damit verbundene Selektivität hängen größtenteils sowohl vom Substrat als auch vom Übergangsmetallkomplex ab.^[100c,101] Der Klärung dieser Problematik widmeten sich beispielsweise NORTON und Mitarbeiter, die mit einer Reihe von Rhodium(III)-, Iridium(III)- und Ruthenium(II)-Hydriden stickstoffhaltige Kationen reduzierten.^[104] Dabei zeigte sich, dass nicht nur die Art des Metalls, sondern auch die Liganden des Komplexes entscheidenden Einfluss sowohl auf die Hydridität als auch auf die Regioselektivität ausübten. In einer der Studien wurden insbesondere Ruthenium(II)-Hydridkomplexe in Verbindung mit *N*-Acylpyridiniumionen theoretisch und experimentell betrachtet.^[104d] Berechnungen zeigten, dass eine höhere Spindichte in C4-Position zu finden ist, während die Ladungsdichte in dieser Art von Pyridiniumionen in C2-Position ausgeprägter ist. Außerdem wies die Gruppe um NORTON das Auftreten eines radikalischen Metallkations^[105] durch EPR-Messungen nach, als HEMBRES Hydrid **68** (Abbildung 2.1, links) für den 4-selektiven Hydridtransfer auf das *N*-Acylpyridiniumion eingesetzt wurde.^[104d]

^[102] Y. Matsubara, T. Kosaka, K. Koga, A. Nagasawa, A. Kobayashi, H. Konno, C. Creutz, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organometallics* **2013**, 32, 6162–6165.

^[103] In der photoinduzierten Oxidation von NADH-Modellverbindungen mit Ruthenium(II)-Komplexen konnten Radikale abgefangen werden: a) C. Pac, Y. Miyauchi, O. Ishitani, M. Ihama, M. Yasuda, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 26–34; b) O. Ishitani, S. Yanagida, S. Takamuku, C. Pac, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2790–2796.

^[104] a) H. Guan, M. Imura, M. P. Magee, J. R. Norton, K. E. Janak, *Organometallics* **2003**, 22, 4084–4089; b) H. Guan, M. Imura, M. P. Magee, J. R. Norton, G. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7805–7814; c) H. Guan, S. A. Saddoughi, A. P. Shaw, J. R. Norton, *Organometallics* **2005**, 24, 6358–6364. Unterschiedliche Ruthenium(II)-Hydride in Verbindung mit dem *N*-Acylpyridiniumion: d) A. P. Shaw, B. L. Ryland, M. J. Franklin, J. R. Norton, J. Y.-C. Chen, M. L. Hall, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9668–9674. Für Rhodium(III)- und Iridium(III)-Hydride siehe: e) Y. Hu, L. Li, A. P. Shaw, J. R. Norton, W. Sattler, Y. Rong, *Organometallics* **2012**, 31, 5058–5064.

^[105] Eine umfassende Übersicht zu neuen Entwicklungen in der Chemie von Übergangsmetallradikalkationen veröffentlichten NORTON und Mitarbeiter: Y. Hu, A. P. Shaw, D. P. Estes, J. R. Norton, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 8427–8462.

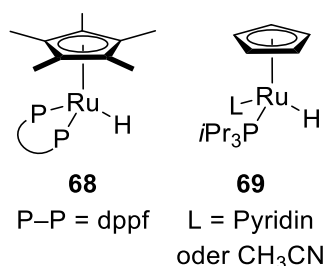
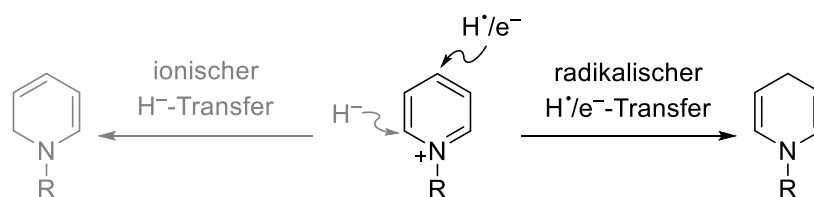


Abbildung 2.1: Ruthenium(II)-Hydride zur Reduktion von *N*-Acyl- (für **68**) und *N*-Silylpyridiniumionen (für **69**).

Ebenfalls eine metallzentrierte, radikalische Spezies wurde in EPR-Messungen von NIKONOV und Mitarbeitern beobachtet, als sie die 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen katalysiert durch einen kationischen Ruthenium(II)-Komplex untersuchten (siehe Schema 1.21).^[82a] Außerdem wurden Dimere der 1,4-Dihydropyridinprodukte gefunden, die möglicherweise ausgehend von radikalischen Intermediaten gebildet wurden. Die Isolierung und Charakterisierung des

entsprechenden Rutheniumhydrids **69** (Abbildung 2.1, rechts), aus dem ein Radikal hervorgehen könnte, steht allerdings aufgrund der Instabilität des Komplexes aus.^[106] Dennoch wird in der Regel von einem radikalischen Mechanismus beim Hydridtransfer auf die C4-Position ausgegangen, der die in der Arbeit vorrangig diskutierten 1,4-Dihydropyridine liefert (Schema 2.2, rechts). Für die Bildung von 1,2-Dihydropyridinen dagegen ist ein ionischer Hydridtransfer akzeptiert (Schema 2.2, links).^[107]



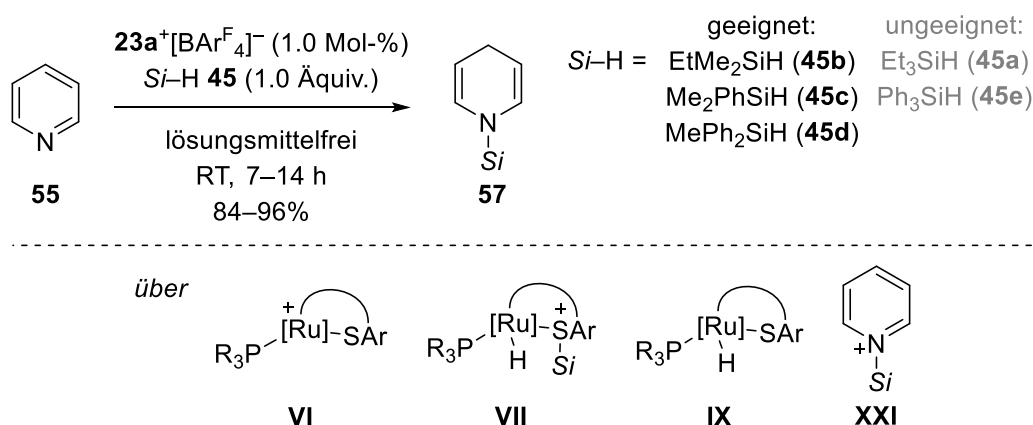
Schema 2.2: Rolle des ionischen und radikalischen Hydridtransfers in der Bildung isomerer Dihydropyridine.

^[106] Eine kürzlich erschienene Studie zur verwandten Ketonhydrosilylierung unter Verwendung des Rutheniumkomplexes **59**⁺[X]⁻ weist ein Ruthenium(IV)-Silyldihydrid als eigentlichen Hydriddonor aus: J. Fuchs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2017**, 7, 8338–8342.

^[107] HEMBRE und Mitarbeiter interpretierten ihre Ergebnisse in der Reduktion des *N*-Methylacridiniumions mit einem Ruthenium(II)-Hydrid als ionischen Hydridtransfer in 4-Position. Siehe Lit. 100c.

2.2 Grundlage der vorliegenden Untersuchungen

Die chemo- und regioselektive Reduktion von Pyridinderivaten mit dem kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23a**⁺[BAR^F₄][−] wurde vor fünf Jahren von der Arbeitsgruppe um OESTREICH vorgestellt (Schema 2.3, oben, siehe auch Schema 1.20).^[76] Wie bereits beschrieben ließen sich neben Pyridin (**55**) als Substrat auch substituierte Derivate und benzanellierte Systeme mit unterschiedlichen Hydrosilanen umsetzen. Der vorgeschlagene Katalysezyklus beinhaltet im ersten Schritt die Aktivierung des Hydrosilans an der polaren Ruthenium–Schwefel-Bindung von **VI** (Schema 2.3, unten).



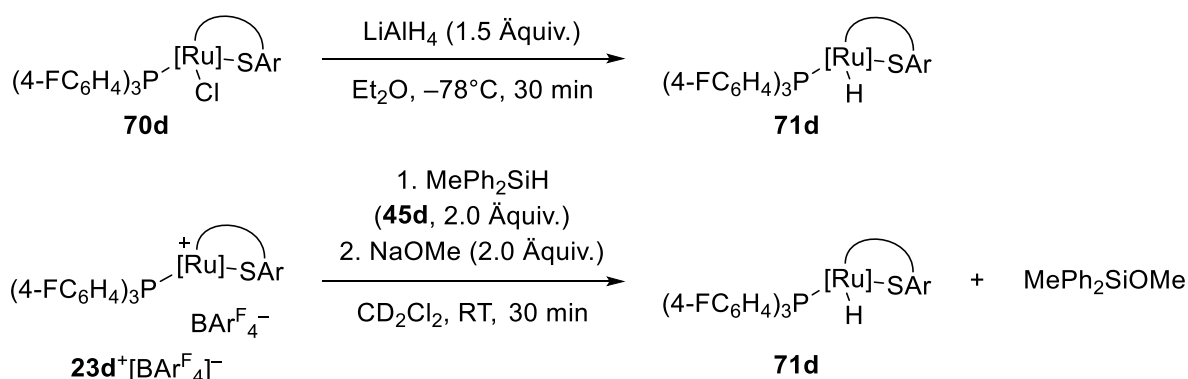
Schema 2.3: 1,4-Hydrosilylierung von Pyridin (**55**) mit **23a**⁺[BAR^F₄][−] und angenommene Intermediate. Si = Triorganosilyl.

In vorangegangenen Arbeiten wurde dieser Schritt eingehend untersucht und das Addukt **VII** und dessen Bildung ist kristallografisch, NMR-spektroskopisch sowie quantenchemisch vollständig charakterisiert.^[60] Im nächsten postulierten Schritt abstrahiert Pyridin (**55**) als LEWIS-Base die positiv polarisierte Silyleinheit von **VII**, sodass ein neutrales Rutheniumhydrid **IX** sowie das Pyridiniumion **XXI** entstehen. Schließlich sollte ein regioselektiver Hydridtransfer von **IX** auf **XXI** das Dihydropyridinprodukt **57** bilden, wobei zeitgleich der Katalysator **VI** zurückgebildet wird.

Mit diesem Vorschlag als Grundlage war zunächst das Ziel, das Rutheniumhydrid **IX** sowie das Pyridiniumion **XXI** als angenommene Intermediate zu synthetisieren. Anschließend sollte durch mechanistische Experimente deren Beteiligung am Katalysezyklus und die Gültigkeit des Vorschlags (Schema 2.3, siehe auch Schema 1.24) überprüft werden.

2.3 Darstellung von Ruthenium(II)-Hydridkomplexen

In der Arbeitsgruppe um OESTREICH wurden Versuche zur unabhängigen Darstellung des Rutheniumhydrids **71** bereits durchgeführt.^[86,108] Durch Behandlung des Ruthenium(II)-Chloridkomplexes **70d** mit Lithiumaluminiumhydrid^[109] wurde das Rutheniumhydrid **71d** NMR-spektroskopisch im Rohprodukt nachgewiesen (Schema 2.4, oben).^[108] Zudem lieferte die Umsetzung des kationischen Komplexes **23d**⁺[BAR^F₄][−] mit Methyldiphenylsilan (**45d**) und einer externen Base das Rutheniumhydrid **71d**, allerdings auch hier in Mischung mit im Zuge der Reaktion entstehenden Nebenprodukten (Schema 2.4, unten).^[86]



Schema 2.4: Frühere Versuche zur Synthese des Rutheniumhydrids **71d**.

In Anlehnung an diese Arbeiten wurden nun die Reaktionsbedingungen so angepasst, dass nur leicht abtrennbare Nebenprodukte entstehen. Dazu wurde zunächst der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70a** mit Na₂B₁₂Cl₁₂^[110,111] umgesetzt (Tabelle 2.1, Eintrag 1), wobei durch Chloridabstraktion der kationische Komplex [**23a**⁺]₂[B₁₂Cl₁₂]^{2−} gebildet wurde. Die Anwesenheit des Hydrosilans **45b** sichert dabei nicht nur eine verbesserte Löslichkeit von Na₂B₁₂Cl₁₂, sondern dient auch der Bildung des entsprechenden Hydrosilanaddukts (nicht gezeigt). Durch Zusatz von Kaliummethanolat wird nach Übertragung der Silyleinheit ein leicht zu entfernender Silylether als Nebenprodukt sowie das Rutheniumhydrid **71a** erhalten, das in moderater Ausbeute isoliert wurde. Das Hydrid **71a** zersetzt sich in Dichlormethan langsam zu nicht identifizierbaren Produkten. In Benzol oder Toluol ist es jedoch stabil,

^[108] T. Stahl, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2014**.

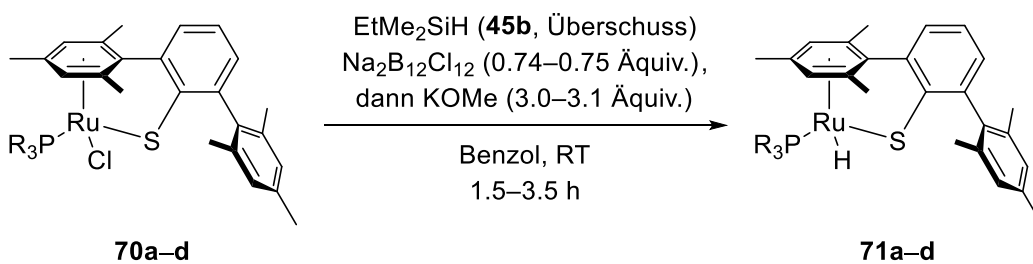
^[109] F. R. Lemke, L. Brammer, *Organometallics* **1995**, *14*, 3980–3987.

^[110] Im Gegensatz zu Salzen von BAR^F₄[−] sind solche des Anions B₁₂Cl₁₂^{2−} relativ schwer löslich. Das entstehende Kaliumsalz ist durch Filtration leicht zu entfernen.

^[111] Versuche zur Synthese der entsprechenden Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe sind beschrieben in: T. T. Metsänen, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2016**.

sodass eine Beteiligung der Zerfallsprodukte an der Katalyse ausgeschlossen werden kann.^[112]

Tabelle 2.1: Darstellung und Charakterisierung der Rutheniumhydride **71a–d**.

						
Eintrag	R	Ru(II)- Chlorid	Ru(II)- Hydrid	Ausbeute ^a	$\delta(^1\text{H})$ von Ru–H [ppm] ^b	$^2J_{\text{H,P}}$ [Hz]
1	Et	70a	71a	59%	–9.32 ^c	53.3
2	<i>i</i> Pr	70b	71b	58%	–8.88	49.3
3	Ph	70c	71c	86%	–8.03	53.1
4	4-FC ₆ H ₄	70d	71d	92%	–8.38	53.8

^a Isolierte Ausbeute. ^b Aufgenommen in C₆D₆. ^c Aufgenommen in CD₂Cl₂.

Die Reaktionsbedingungen ließen sich auf weitere, in der Gruppe um OESTREICH häufig verwendete Ruthenium(II)-Chloridkomplexe wie **70b–d** übertragen.^[64] Die entsprechenden Hydride **71b–d** wurden in moderaten (Eintrag 2) und guten Ausbeuten (Einträge 3 und 4) erhalten. Die Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum für den Hydridliganden sind geringfügig lösungsmittelabhängig und liegen im zu erwartenden Bereich von etwa –8 bis –10 ppm. Für die Kopplung mit dem Phosphoratom zeigt sich eine Konstante von jeweils etwa 50 Hz, was im Bereich der Kopplungskonstante für die Hydrosilanaddukte liegt.^[60] Es war darüber hinaus möglich, die Molekülstruktur des Hydridkomplexes **71c** durch röntgenografische Analyse zu sichern (Abbildung 2.2). Diese Struktur zeigt ein tetrakoordiniertes Rutheniumatom, das eine verkürzte Ruthenium–Phosphor-Bindung im Vergleich zum Chloridkomplex **70c** (2.27 Å vs. 2.34 Å) aufweist. Die Ruthenium–Schwefel-Bindungslänge bleibt nahezu unverändert; in beiden Fällen beträgt sie etwa 2.38 Å.

^[112] LEMKE und BRAMMER beschrieben ein ähnliches Verhalten von Rutheniumhydridkomplexen in chlorierten Lösungsmitteln. Siehe Lit. 109.

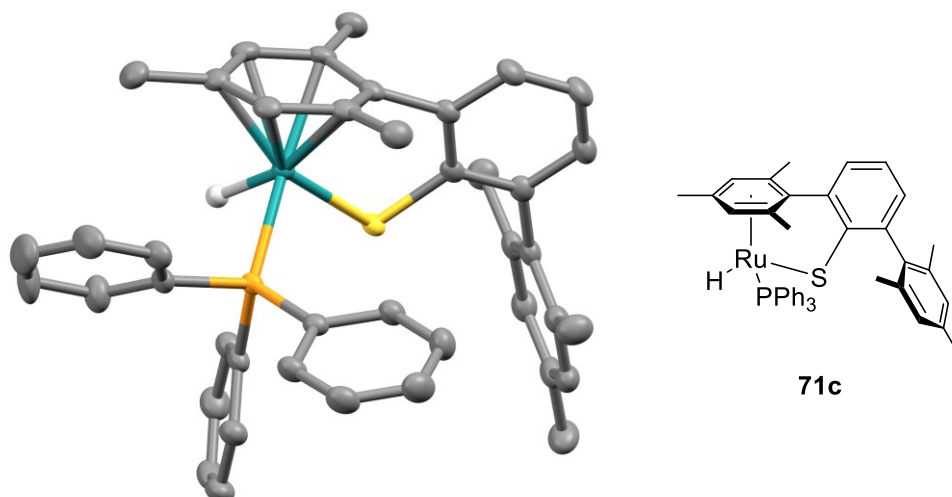


Abbildung 2.2: Molekülstruktur des Rutheniumhydrids **71c**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome außer Ru–H sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

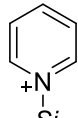
2.4 Darstellung und Eigenschaften von *N*-Silylpyridiniumionen

Das *N*-Silylpyridiniumion **XXI** war im vorgeschlagenen Mechanismus als zweites Intermediat postuliert worden. Die Darstellung sollte durch einen BARTLETT–CONDON–SCHNEIDER-Hydridtransfer^[113] des entsprechenden Hydrosilans **45** auf $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und anschließender Behandlung des jeweiligen lösungsmittelstabilisierten Silyliumions $\text{72}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ mit Pyridin (**55**) erfolgen. Die Umsetzung von Ethyldimethylsilan (**45b**) unter diesen Bedingungen (Tabelle 2.2) lieferte jedoch drei statt einer erwarteten siliciumhaltigen Verbindung. Die ähnlichen chemischen Verschiebungen der Resonanzen zwischen 43 und 46 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum wiesen allerdings auf eine Verwandtschaft der erhaltenen Spezies hin. Triethylsilan (**45a**) und Triphenylsilan (**45e**) dagegen ergaben jeweils nur eine Verbindung, die entsprechend den *N*-Silylpyridiniumionen $\text{73a}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ bzw. $\text{73e}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ zugeordnet wurden. Daher lässt sich die Bildung mehrerer siliciumhaltiger Spezies einem Substituententausch im Falle des heteroleptischen Hydrosilans **45b** zuschreiben. Dieses Phänomen ist für aromatische Substituenten bereits bekannt und auch für Trialkylsilane beschrieben.^[114,115]

[113] a) P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 1531–1539; b) J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3237–3238.

[114] a) A. Schäfer, M. Reißmann, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12845–12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12636–12638; b) A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, 32, 4713–4722; c) K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16579–16594; d) R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, 33, 3223–3226.

Tabelle 2.2: Synthese der *N*-Silylpyridiniumionen **73**⁺[B(C₆F₅)₄][−].^{a,b}

1. $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (1.0 Äquiv.) C_6D_6, RT, 5 min 2. 55 (1.2 Äquiv.) $\text{C}_6\text{D}_6 \rightarrow \text{CD}_2\text{Cl}_2$ RT, 5 min		 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 73⁺$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	$\text{Si} = \text{Et}_3\text{Si}$ 73a⁺ EtMe_2Si 73b⁺ Me_2PhSi 73c⁺ MePh_2Si 73d⁺ Ph_3Si 73e⁺ Me_3Si 73f⁺ Et_2MeSi 73g⁺				
45 (1.4 Äquiv.) $\text{Si-H} \xrightarrow{\hspace{10em}}$							
Eintrag	py·Si ⁺ (73 ⁺)	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	Substituenten am Hydrosilan Si-H				
			Et ₃ (45a)	EtMe ₂ (45b)	Me ₂ Ph (45c)	MePh ₂ (45d)	Ph ₃ (45e)
1	py·SiEt ₃ ⁺ (73a ⁺)	44.6	✓	◦	—	—	—
2	py·SiEtMe ₂ ⁺ (73b ⁺)	44.5	—	✓	—	—	—
3	py·SiMe ₂ Ph ⁺ (73c ⁺)	32.0	—	—	✓	✓	—
4	py·SiMePh ₂ ⁺ (73d ⁺)	20.1	—	—	✓	✓	—
5	py·SiPh ₃ ⁺ (73e ⁺)	8.6	—	—	◦	✓	✓
6	py·SiMe ₃ ⁺ (73f ⁺)	43.8	—	✓	✓	✓	—
7	py·SiEt ₂ Me ⁺ (73g ⁺)	45.1	—	✓	—	—	—

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 3 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b ✓ Vom eingesetzten Hydrosilan erhalten. ✓ Durch Substituentenaustausch erhalten. ◦ Mögliches, aber nicht beobachtetes Produkt. – Nicht durch Substituentenaustausch zugänglich.

Bei Anwendung der Reaktionsbedingungen auf Dimethylphenylsilan (**45c**) und Methylidiphenylsilan (**45d**) wurde ein ähnliches Ergebnis beobachtet; mehrere, aber definierte kationische Siliciumverbindungen wurden erhalten. Durch Vergleich der Resultate mit denen der homoleptischen Hydrosilane **45a** und **45e** sowie unter Beachtung der Möglichkeiten, die sich aus dem Austausch von Resten am Siliciumatom ergeben, wurden die *N*-Silylpyridiniumionen **73a–g**⁺[B(C₆F₅)₄][−] sowie deren zugehörige chemische Verschiebungen im ²⁹Si-NMR-Spektrum eindeutig identifiziert (Tabelle 2.2).^[116] Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den Silylfragmenten von **73b**⁺ (Si = EtMe₂Si) und **73g**⁺

^[115] LAMBERT und Mitarbeiter beobachteten eine Anzahl nicht identifizierbarer Produkte für **45b** und **45e**. Außerdem erhielten sie im Falle von **45d** nur eine siliciumhaltige Verbindung: J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443. MÜLLER und Mitarbeiter erhielten ebenfalls nur eine siliciumhaltige Verbindung im Falle von **45d**, siehe Lit. 114a,b.

^[116] Die Darstellung von **73c**⁺ wurde bereits beschrieben, siehe Lit. 82a.

($\text{Si} = \text{Et}_2\text{MeSi}$) gründet sich auf der Bildung des Silyliumions aus **45b** in Gegenwart von Pyridin (**55**, nicht gezeigt). In diesem Fall ist ausschließlich eine siliciumhaltige Verbindung mit einer Verschiebung von $\delta = 44.5$ ppm im Si-NMR-Spektrum zu beobachten, die daher **73b**⁺[B(C₆F₅)₄][−] entspricht. Allerdings wurden in diesem Fall unbekannte Nebenprodukte erhalten, weshalb sich diese Mischung für weitere Experimente nicht eignete. In den nun folgenden Experimenten wurde jeweils eine Mischung von *N*-Silylpyridiniumionen resultierend aus Ethyldimethylsilan (**45b**) eingesetzt, die als **73b**⁺ bezeichnet wird. Dabei soll „⁺“ das Vorhandensein einer Mischung angeben, während sich „**b**“ auf das Stammsilan bezieht. *N*-Silylierte Dihydropyridine **57**, die aus dieser Mischung hervorgehen, werden in einer analogen Weise bezeichnet.

In einer Mischung der *N*-Silylpyridiniumionen gebildet aus den Hydrosilanen **45b**, **45c** oder **45d** wird jeweils nur ein Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum für die Resonanzen der aromatischen Wasserstoffatome des Pyridinliganden beobachtet. Dies weist auf einen schnellen Austausch des Pyridinliganden zwischen den Siliciumatomen hin.^[117] Der Pyridinligand am Siliciumatom wird folglich als labiler Substituent von den positiv polarisierten Siliciumatomen geteilt. Die chemischen Verschiebungen sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum für den Pyridinliganden entsprechen damit einem durchschnittlichen Signal, das vorrangig vom hauptsächlich in der Mischung vorhandenen Pyridiniumion bestimmt wird. Dieser Schluss wird von einem Experiment unter Verwendung der *N*-Silylpyridiniumionen **73a**⁺[B(C₆F₅)₄][−] und **73e**⁺[B(C₆F₅)₄][−] gestützt. Die Kombination unabhängig dargestellter, stabilisierter Silyliumionen **73a**⁺[B(C₆F₅)₄][−] und **73e**⁺[B(C₆F₅)₄][−] führte ausschließlich zur Verschiebung der Resonanzen für den Pyridinliganden, während die charakteristischen Signale in den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren für die homoleptischen Silylfragmente jeweils unverändert blieben (nicht gezeigt).

Neben der Labilität des Pyridinliganden wird in diesem Experiment ebenso deutlich, dass der Substituententausch auf der Stufe der lösungsmittelstabilisierten Silyliumionen vor der Zugabe von Pyridin (**55**) stattfindet. Ein solcher Austausch wurde bei Vereinigung vorgebildeter *N*-Silylpyridiniumionen nicht beobachtet.^[118] Da die Reaktionen zur Bildung der lösungsmittelstabilisierten Silyliumionen mit einem Überschuss des Hydrosilans **45** durchgeführt wurden, scheint für den Austausch von Substituenten der von MÜLLER

^[117] LAMBERT und Mitarbeiter beschrieben ein ähnliches Verhalten von stabilisierenden Lösungsmitteln: J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918 und Lit. 115. Damit wird eine Unterscheidung von **55** und *N*-Silylpyridiniumion **73a**⁺[B(C₆F₅)₄][−] in NMR-Spektren nahezu unmöglich. Diese Verbindungen werden daher in den folgenden Experimenten gegebenenfalls als Mischung angegeben.

^[118] Auch im zuvor beschriebenen Experiment wird der Austausch von Substituenten auf der Stufe des lösungsmittelstabilisierten Silyliumions deutlich: In Gegenwart von Pyridin (**55**) während des Hydridtransfers findet eine Verschiebung der Substituenten nicht statt und es entsteht ausschließlich ein *N*-Silylpyridiniumion.

vorgeschlagene Mechanismus wahrscheinlich (Abbildung 2.3).^[114a,b,119] Dieser beinhaltet, wie am Beispiel des Hydrosilans **45d** gezeigt, die Bildung des Areniumions **74⁺** aus dem Silyliumion **72d⁺** mit überschüssigem Hydrosilan **45d**. Ausgehend von **74⁺** wird der Übergangszustand **TS_D** angenommen, der schließlich zum Triphenylsilyliumion **72e⁺** sowie zum Hydrosilan **45c** führt.

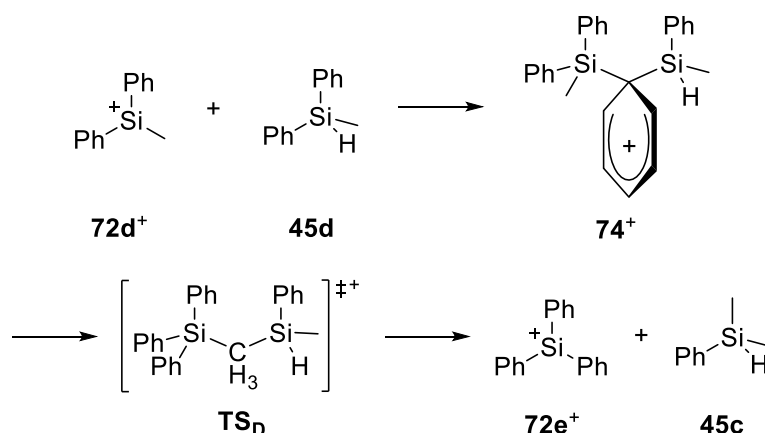


Abbildung 2.3: Vorgeschlagener Mechanismus des Substituentenaustauschs nach MÜLLER am Beispiel des Silyliumions **72d⁺** und Hydrosilan **45d**.

In einem weiteren Kontrollexperiment – dessen Zweck an späterer Stelle erläutert wird – wurde ein Überschuss von Ethyldimethylsilan (**45b**) und Pyridin (**55**) zum *N*-Silylpyridiniumion **73b⁺**[B(C₆F₅)₄][−] hinzugefügt. Während die Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum sowohl für den geteilten Pyridinliganden von **73b⁺** als auch für **55** nicht mehr detektiert wurden, ergab sich ein neuer Signalsatz, der ebenso einem Pyridinring zuzuordnen ist. Die chemischen Verschiebungen befinden sich dabei zwischen denen für die isolierten Proben von **73b⁺** und **55** (Abbildung 2.4).

Aus dieser Reihe an Experimenten lässt sich schließen, dass *N*-Silylpyridiniumionen **73⁺**[B(C₆F₅)₄][−] einen raschen Austausch des Pyridinliganden erfahren. Als Folge dessen zeigen NMR-Spektren gemittelte Werte für die chemische Verschiebung des Liganden, wobei das hauptsächlich gebildete *N*-Silylpyridiniumion jeweils vorrangig beiträgt.

^[119] Auch im Falle der von OESTREICH vorgestellten, ferrocenylstabilisierten Silyliumionen tritt Substituentenaustausch auf. Der zugrundeliegende Mechanismus ist analog zum Vorschlag von MÜLLER. Siehe Lit. 114d.

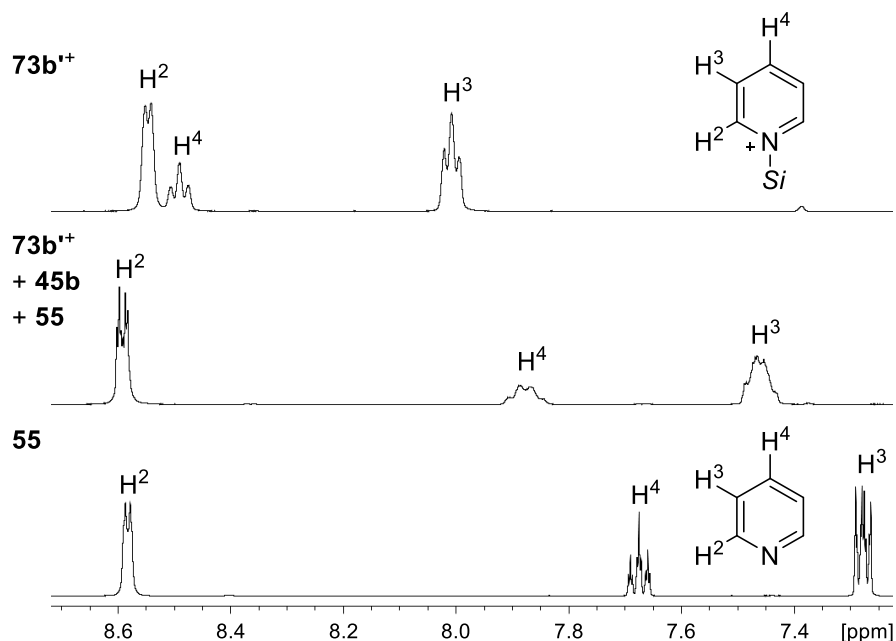


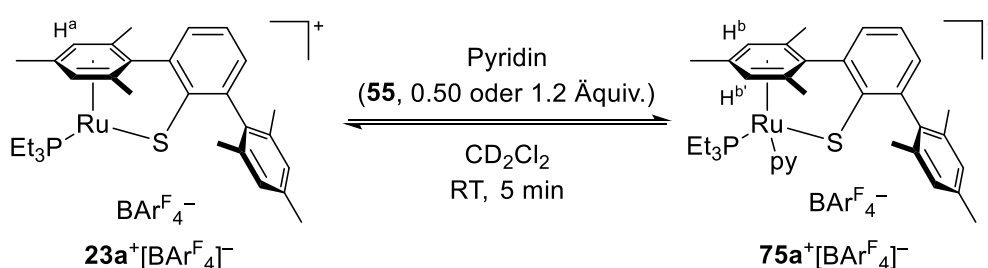
Abbildung 2.4: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren (400 oder 500 MHz, CD_2Cl_2) für **73b'+** (oben), dessen Mischung mit Pyridin (**55**) und Hydrosilan **45b** (Mitte) sowie isoliertes Pyridin (**55**, unten).

Die Tatsache, dass **73b'+** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ mit einem Überschuss an Ethyldimethylsilan (**45b**) und Pyridin (**55**) nicht zum entsprechenden 1,4-Dihydropyridin **57b'** reagiert, schließt eine Silyliumionenkatalyse aus. Eine Konkurrenzreaktion, die die Übertragung eines Hydrids direkt vom Hydrosilan **45** auf das *N*-Silylpyridiniumion **73'+** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ vorsieht, möglicherweise auch unter Beteiligung von Pyridin (**55**) als LEWIS-Base, kann daher verworfen werden. Der Ruthenium(II)-Katalysator **23a'+** $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ oder ein daraus hervorgehender Komplex ist demnach an der Hydridübertragung beteiligt.

2.5 Der Mechanismus der Pyridinhydrosilylierung mit **23'+** $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$

Bevor die erfolgreich dargestellten Intermediate in mechanistischen Experimenten verwendet wurden, sollten genauere Informationen zur Reaktion selbst unter katalytischen Bedingungen gesammelt werden. Zunächst war zu beobachten, dass ein Überschuss an Hydrosilan **45b** zu einem höheren Umsatz in der gleichen Zeit führt. So wurde mit 1.0 Äquivalenten von **45b** nach 3 h Reaktionszeit 31% des Dihydropyridins **57b** isoliert, während unter sonst identischen Reaktionsbedingungen mit 10 Äquivalenten an **45b** 81% des Produktes **57b** gebildet wurden (nicht gezeigt). Außerdem wurden unterschiedliche Lösungsmittel wie Toluol oder Dichlormethan untersucht, wobei jedoch kein Einfluss auf die Selektivität zu erkennen war. Bemerkt wurde lediglich eine verlangsamte Reaktion, wenn

überhaupt Lösungsmittel statt der üblichen lösungsmittelfreien Bedingungen verwendet wurden. Auch schlug die Farbe des grünblauen Komplexes zu rot um, wenn Pyridinderivate zum Katalysator **23a**⁺[BAr^F₄][−] hinzugefügt wurden,^[120] was auf eine Koordination des LEWIS-basischen Substrats hinweist. Ein solches Pyridinaddukt **75a**⁺[BAr^F₄][−] wurde bei Umsetzung des Komplexes **23a**⁺[BAr^F₄][−] mit entweder einem Unterschuss oder einem Überschuss Pyridin (**55**) gebildet (Gleichung 2.2). In beiden Fällen ist die Koordination laut ¹H,¹H-EXSY-Spektrum reversibel. Im Falle eines Unterschusses von **55** ist ein dynamischer chemischer Austausch zwischen **75a**⁺[BAr^F₄][−] und **23a**⁺[BAr^F₄][−] zu beobachten (Abbildung 2.5, links).



Gleichung 2.2: Reversible Bildung von **75a**⁺[BAr^F₄][−].

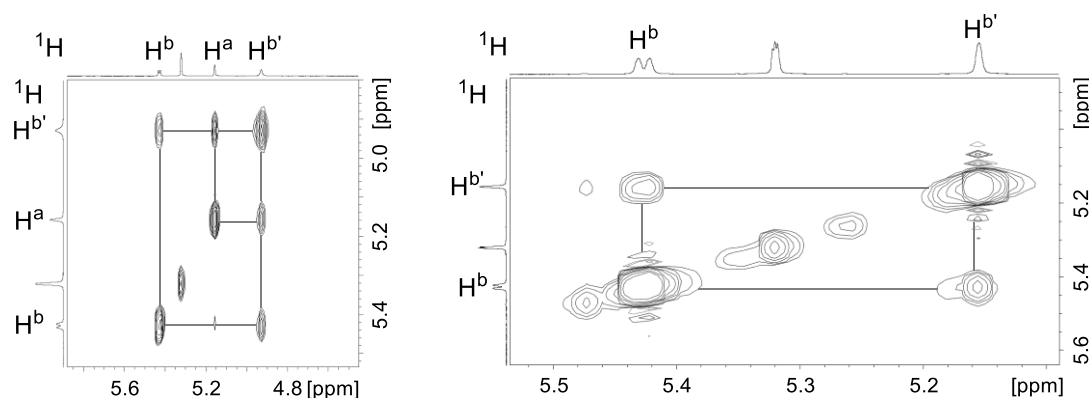


Abbildung 2.5: Ausschnitte aus den ¹H,¹H-EXSY-Spektren (500/500 MHz, CD₂Cl₂) der Bildung von **75a**⁺[BAr^F₄][−] mit einem Unterschuss (links) und einem Überschuss von **55** (rechts).

Die gezeigten Resonanzen sind dabei den Protonen des η⁶-gebundenen Mesitylringes zuzuordnen, wobei H^a denen des kationischen Komplexes **23a**⁺[BAr^F₄][−] und H^b sowie H^{b'} den diastereotopen Protonen von **75a**⁺[BAr^F₄][−] entsprechen (siehe Gleichung 2.2). Wird ein Überschuss von Pyridin (**55**) verwendet, tauscht der Pyridinligand in **75a**⁺[BAr^F₄][−] mit freiem Pyridin (**55**) aus (nicht gezeigt) und die aromatischen Protonen am η⁶-gebundenen Mesitylring werden ineinander umgewandelt (Abbildung 2.5, rechts). Wie erwartet verhindert die Koordination von **55** an das kationische Rutheniumzentrum nicht die Bildung des

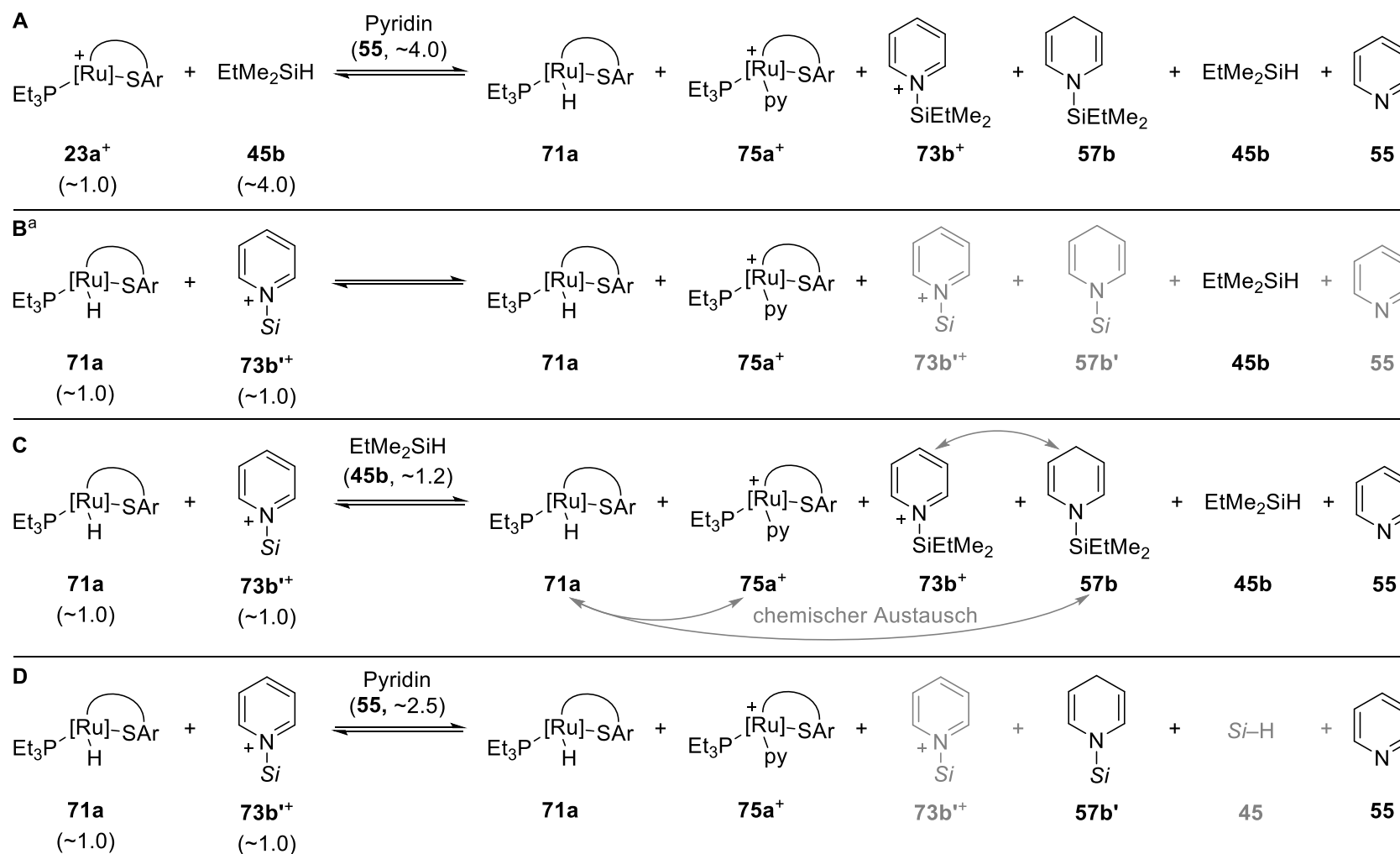
^[120] Das Hydrosilanaddukt **46**⁺[BAr^F₄][−] des Ruthenium(II)-Thiolatkomplexes zeigt eine gelbe Färbung. Tatsächlich trat diese Gelbfärbung bei der beschriebenen Reaktion mit 10 Äquivalenten von **45b** nach vollständigem Umsatz von **55** auf.

Dihydropyridins **57b**. Dieses wurde NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung nachgewiesen, als ein Überschuss von Pyridin (**55**) sowie Hydrosilan **45b** zum Komplex **23a**⁺ hinzugefügt wurde (Schema 2.5 A). Zusätzlich wurde das Rutheniumhydrid **71a** sowie das *N*-Silylpyridiniumion **73b**⁺⁺ beobachtet, was eine mögliche Beteiligung beider Spezies am Katalysezyklus unterstützt. Der freie Katalysator **23a**⁺ war hingegen weder in diesem noch in einem der folgenden Experimente nachweisbar. Offenbar bleibt dessen Konzentration in Gegenwart von **55** als LEWIS-Base unterhalb der Nachweisgrenze. Im nächsten Experiment (Schema 2.5 B) wurden die postulierten Intermediate **71a** und **73b**⁺⁺ miteinander zur Reaktion gebracht, was der Arbeitshypothese folgend die quantitative Bildung von Dihydropyridin **57b**['] zur Folge haben sollte. Allerdings wurde **57b**['] nicht nachgewiesen. Stattdessen wurde erneut das Pyridinaddukt **75a**⁺ sowie das Hydrosilan **45b** beobachtet.^[121] Dies entspricht einer Rückreaktion zu den Ausgangsmaterialien.

Im nächsten Schritt wurden nun Bedingungen gesucht, die die vollständige Umsetzung der beiden Intermediate zu **57** bewirken. In Frage dafür kämen sowohl überschüssiges Hydrosilans **45** als auch des Pyridin (**55**), was unter Bildung des Hydrosilan- bzw. Pyridinaddukts zur koordinativen Sättigung des kationischen Rutheniumzentrums in **23a**⁺ führte. Zur Überprüfung wurde zunächst das Rutheniumhydrid **71a** in Gegenwart eines Überschusses an Hydrosilan **45b** mit *N*-Silylpyridiniumion **73b**⁺⁺ zur Reaktion gebracht (Schema 2.5 C).

In diesem Fall bildete sich das Dihydropyridin **57b**['], allerdings lediglich in geringer Menge. Die Intermediate **71a** und **73b**⁺⁺ wurden nebeneinander in Gegenwart des Hydrosilans **45b** detektiert, während die Bildung des erwarteten Addukts **46ab**⁺ ausblieb. Das LEWIS-Paar **75a**⁺ bildete sich auf bisher unbekanntem Weg, was jedoch anzeigt, dass die Koordination von Pyridin (**55**) an das Rutheniumzentrum in **23a**⁺ gegenüber der des Hydrosilans **45b** bevorzugt ist. Eine bedeutsame Beobachtung in diesem Experiment ist im ¹H,¹H-EXSY-NMR-Spektrum zu finden. Der Hydridligand des Komplexes **71a** steht im dynamischen chemischen Austausch mit ausschließlich den an der C4-Position des Dihydropyridins **57b**['] befindlichen Wasserstoffatomen (nicht gezeigt). Zudem findet ein solcher Austausch zwischen den drei aromatischen Protonen des Pyridinliganden in **73b**⁺⁺ und den Protonen in 2-, 3- und 4-Position des Dihydropyridinkerns von **57b**['] statt (Abbildung 2.6).

^[121] Ausgehend von der Mischung **73b**⁺⁺ wäre auch die Bildung von Trimethylsilan (**45f**) und Diethylmethylsilan (**45g**) zu erwarten gewesen. Diese konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden und sind als siliciumhaltige Nebenprodukte zusammengefasst (siehe Experimenteller Teil).



Schema 2.5: Mechanistische Experimente A–D. Die Reaktanden wurden bei Raumtemperatur gemischt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht (~10 min). Die Verhältnisse sind unter den Reagenzien angegeben. In den Experimenten A und C wurde die Bildung von $\text{Et}_3\text{POSiEtMe}_2^+$ (**76⁺**) beobachtet.^[60] Grau hinterlegte Verbindungen wurden nicht beobachtet. ^a Siliziumhaltige Nebenprodukte wurden erhalten.

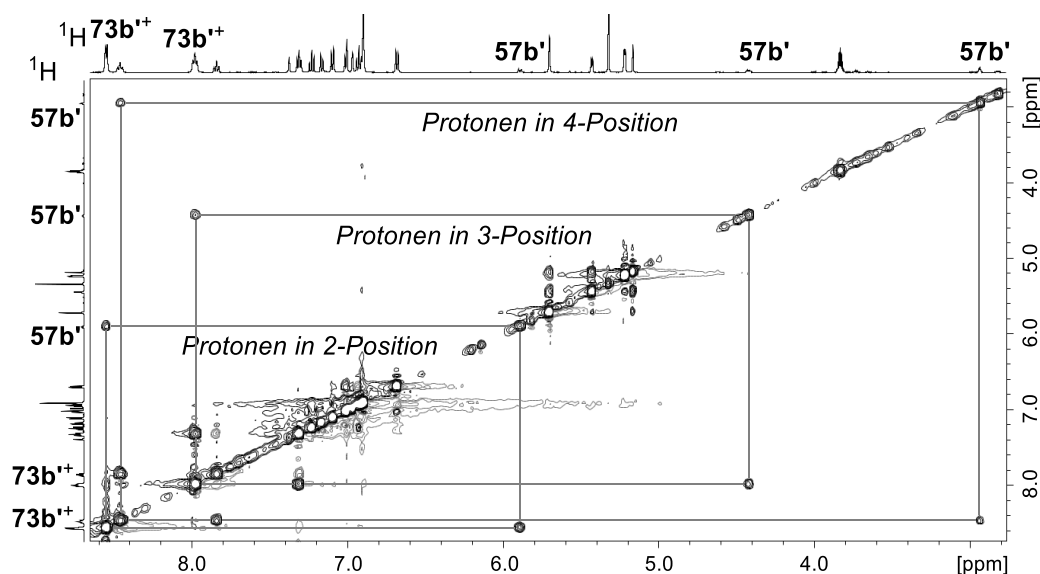
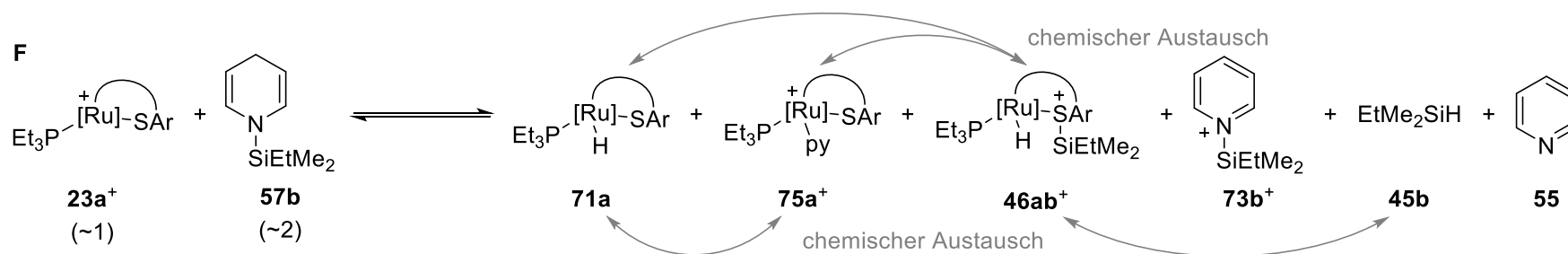
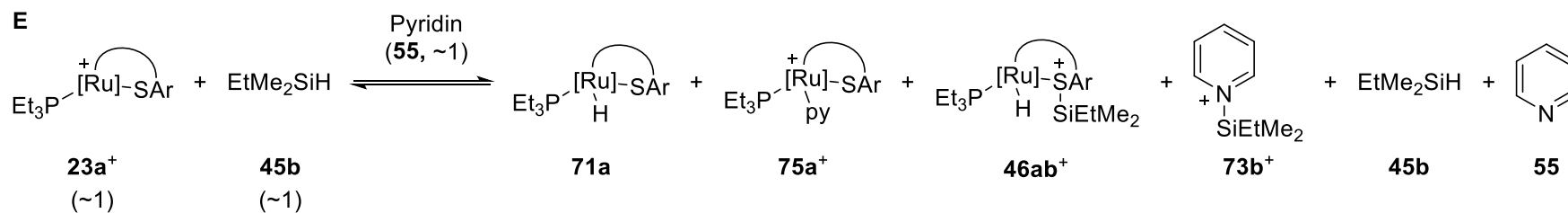


Abbildung 2.6: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Spektrum (500/500 MHz, CD_2Cl_2) des Mechanismusexperimentes C (siehe Schema 2.5).

Neben der Tatsache, dass damit weitere Hinweise auf die Regioselektivität des Hydridtransfers geliefert werden,^[122] zeigt sich in dem Experiment die Reversibilität dieses Schlüsselschrittes. Allerdings wurden die Intermediate **71a** und **73b'** nicht vollständig verbraucht. Diese Situation änderte sich, als die beiden Zwischenprodukte in Gegenwart des bevorzugten Liganden Pyridin (**55**) zur Reaktion gebracht wurden (Schema 2.5 D). Hierbei war vollständiger Umsatz von **73b'** zum Dihydropyridin **57b'** zu beobachten, der wie erwartet mit der Bildung des Pyridinaddukts **75a'** einhergeht. Nicht umgesetztes Rutheniumhydrid **71a** lässt sich möglicherweise einem geringen Überschuss des Komplexes bei der Reaktionsdurchführung zuschreiben. Die beschriebenen Experimente lassen den Schluss zu, dass die angenommenen Intermediate **71a** und **73b'** tatsächlich am Katalysezyklus beteiligt sind. Allerdings führt eine Kombination äquimolarer Mengen dieser Zwischenprodukte nicht zum Dihydropyridinprodukt, da dies mit der Bildung des ungesättigten Komplexes **23a'** einherginge. Diese Schlussfolgerung sollte durch zwei weitere Kontrollexperimente unterstützt werden. Dazu wurde eine 1:1:1-Mischung aus Katalysator **23a'**, Hydrosilan **45b** und Pyridin (**55**) untersucht, die nun laut nachgebesserter Hypothese *nicht* zum Dihydropyridin **57b** reagieren sollte. In der Tat wurde dieses Produkt nicht beobachtet (Schema 2.6 E). Neben den Startmaterialien wurden das Pyridinaddukt **75a'** sowie das Hydrosilanaddukt **46ab'** in der Reaktionsmischung nachgewiesen. Außerdem bildeten sich das Hydrid **71a** und das *N*-Silylpyridiniumion **73b'**.

^[122] Die Regioselektivität wurde bereits mit deuteriertem Methylphenylsilan (**45c-*d*₁**) gezeigt. Ein Deuteriumeinbau wurde ausschließlich in 4-Position des Dihydropyridins gefunden. Siehe Lit. 76.



Schema 2.6: Mechanistische Experimente E und F. Die Reaktanden wurden bei Raumtemperatur gemischt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht (~10 min). Die Verhältnisse sind unter den Reagenzien angegeben.

Ein ähnliches Ergebnis lieferte die Kombination des Dihydropyridins **57b** und des kationischen Katalysators **23a⁺** (Schema 2.6 F). Dieses Experiment wurde aus zwei verschiedenen Gründen durchgeführt: Zunächst sollte der Schluss aus den Experimenten B und E untermauert werden, demnach **57b** in Gegenwart des kationischen Komplexes **23a⁺** nicht stabil ist. Außerdem sind in der Literatur Beispiele bekannt, wonach ein Rutheniumkomplex mit η^2 -gebundenem Dihydropyridinliganden in einer chemoselektiven Reduktion von Pyridinderivaten auftritt (siehe Schema 2.1).^[102] Die erste der Hypothesen wurde durch Experiment F (Schema 2.6) anhand der Bildung des Pyridinaddukts **75a⁺** neben derer des Hydrosilans **45b** bestätigt. Wie auch Experiment B (siehe Schema 2.5) zeigt Versuch F damit eine Rückreaktion zu den Startmaterialien. Außerdem wurden das *N*-Silylpyridiniumion **73b⁺** und das Rutheniumhydrid **71a** erhalten. Die η^2 -Koordination eines Dihydropyridinliganden am Rutheniumzentrum wurde dagegen nicht beobachtet. Von Bedeutung ist in diesem Fall erneut das ¹H,¹H-EXSY-Spektrum (Abbildung 2.7).

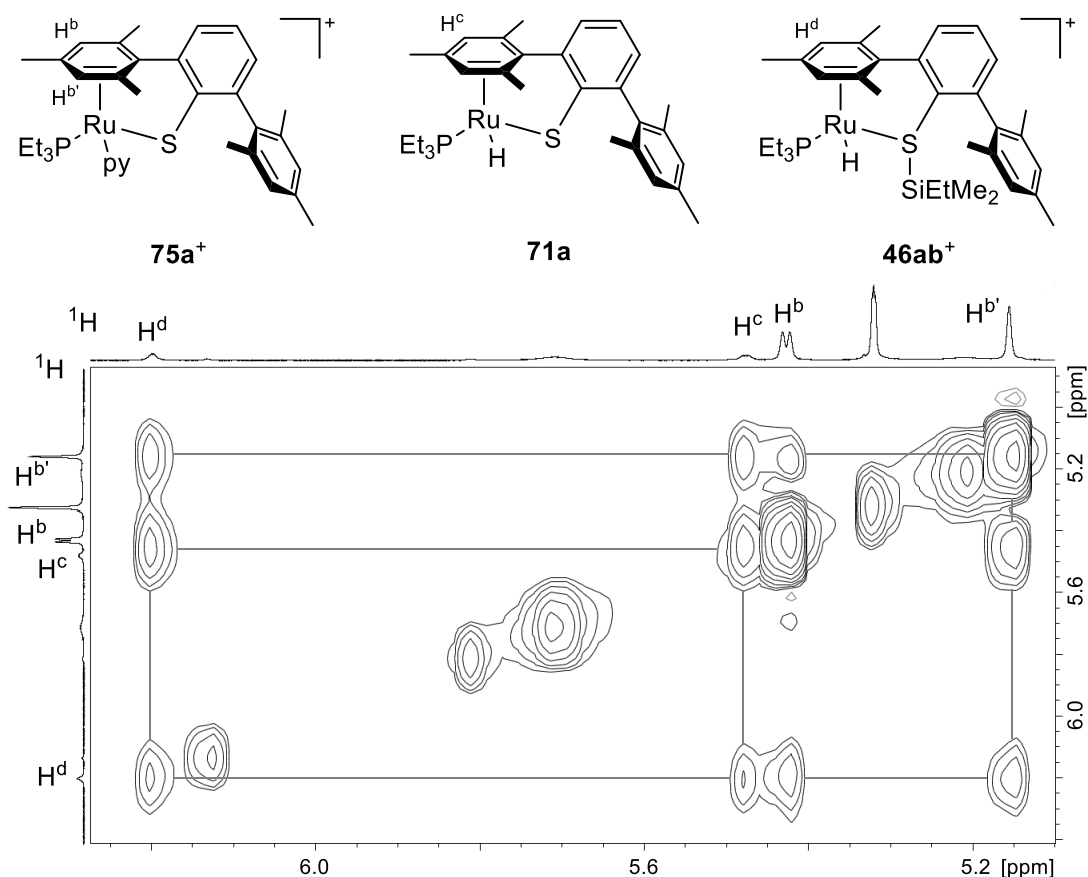
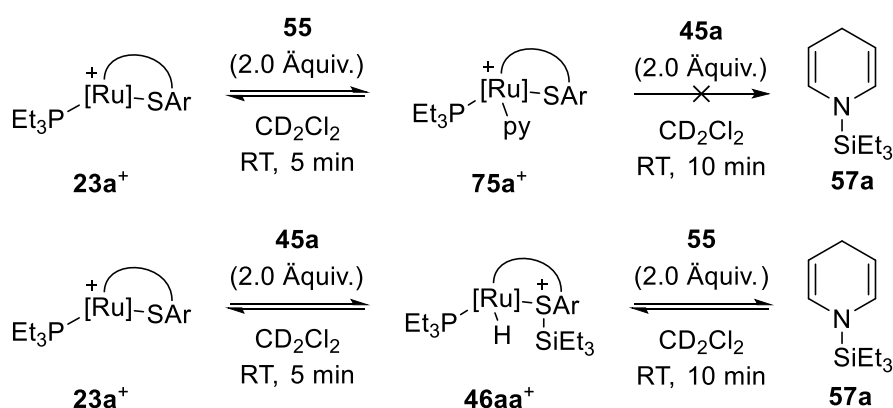


Abbildung 2.7: Ausschnitt aus dem ¹H,¹H-EXSY-Spektrum (500/500 MHz, CD₂Cl₂) des Mechanismusexperimentes F (siehe Schema 2.6) und Bezeichnung der gezeigten Resonanzen.

Dieses zeigt einen dynamischen chemischen Austausch zwischen **75a**⁺ und **46ab**⁺, worin sich der relativ leichte Ligandenaustausch zwischen diesen Addukten widerspiegelt. Des Weiteren zeigt sich ein chemischer Austausch zwischen diesen Komplexen und dem Rutheniumhydrid **71a**.

Besonders die Experimente E und F belegen, dass die rutheniumkatalysierte Hydrosilylierung von Pyridin (**55**) reversibel ist.^[123] Das Gleichgewicht liegt auf Seite der Startmaterialien bzw. der Intermediate **71a** und **73b**⁺. Die vormalige, vereinfachte Annahme, in der Dihydropyridin **57b** in Gegenwart des Katalysators **23a**⁺ vorliegt (siehe Schema 1.24 und 2.3)^[76] kann ausgeschlossen werden. Die vorliegenden Experimente liefern zudem eine Begründung für das Unvermögen der Hydrosilane **45a** und **45e**, die entsprechenden Dihydropyridine zu erzeugen, während für beide die Aktivierung mit **23**⁺ bekannt ist.^[124] Diese Hydrosilane sind nicht geeignet, den Pyridinliganden in **75a**⁺ zu ersetzen und das entsprechende Hydrosilanaddukt zu bilden. Um diese Annahme zu stützen, wurde die geplante Hydrosilylierung von **55** auf zwei verschiedenen Wegen verfolgt.

Das erste Experiment zeigt die übliche Reihenfolge der Substratzugabe: Das Hydrosilan **45a** wurde zum vorgebildeten Pyridinaddukt **75a**⁺ hinzugefügt (Schema 2.7, oben). Das Dihydropyridin **57a** bildete sich in dieser Reaktionsführung nicht. Im Gegensatz dazu ließ sich bei umgekehrter Reihenfolge der Zugabe (Schema 2.7, unten) die Erzeugung des Dihydropyridins **57a** aus dem Hydrosilanaddukt **46aa**⁺ über das Intermediat **73a**⁺ (nicht gezeigt) nachweisen. Für Triphenylsilan (**45e**) wird eine ähnliche Begründung in Betracht gezogen, die aber experimentell nicht überprüft wurde.



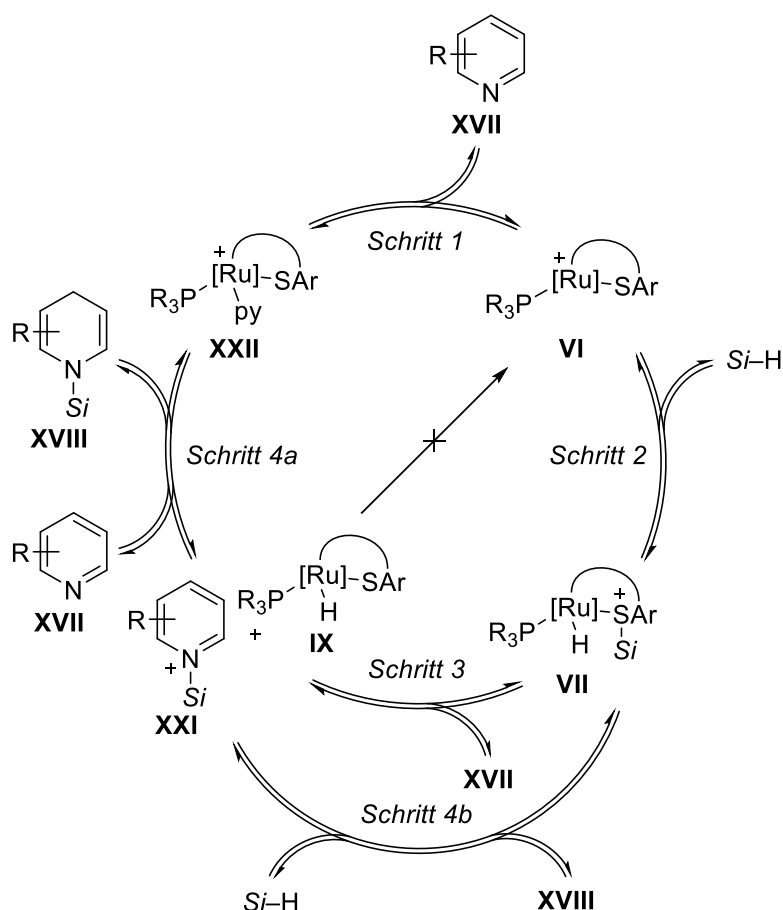
Schema 2.7: Die Rolle von Pyridin- und Hydrosilanaddukten gezeigt anhand der Synthese des Dihydropyridins **57a**.

^[123] Die Reversibilität wurde bereits anhand von Deuterierungsexperimenten in ähnlichen Systemen gezeigt. Siehe Lit. 83.

^[124] Die Aktivierung des Hydrosilans **45a** mit **23d**⁺ ist in Lit. 60 beschrieben. Triphenylsilan (**45e**) wurde erfolgreich in dehydrierenden Kupplungen enolisierbarer Carbonylverbindungen mit **23a**⁺[BAR^F₄]⁻ eingesetzt. Siehe Lit. 73.

2.6 Fazit

Die hier diskutierten mechanistischen Untersuchungen ergeben einen überarbeiteten und erweiterten Katalysecyclus (Schema 2.8). Der koordinativ gesättigte Komplex **XXII** wird durch reversible Koordination des Pyridinsubstrats **XVII** an das Rutheniumzentrum in **VI** gebildet (*Schritt 1*). Das Gleichgewicht liegt dabei auf Seite des Pyridinaddukts **XXII**, das als Ruhezustand des Katalysecyclus aufgefasst werden kann. Allerdings kann der Pyridinligand dissoziieren und damit die Bildung des aktiven Komplexes **VI** ermöglichen, der nun wiederum zum Hydrosilanaddukt **VII** reagiert (*Schritt 2*). Ob die heterolytische Bindungsspaltung allerdings stattfindet, hängt von der Art des Hydrosilans ab: Triethylsilan (**45a**) und Triphenylsilan (**45e**) sind nicht in der Lage, den Pyridinliganden zu verdrängen. Für die übrigen getesteten Hydrosilane findet jedoch in der Folge eine Übertragung des positiv polarisierten Silylfragments auf das LEWIS-basische Stickstoffatom des Pyridins **XVII** statt (*Schritt 3*).



Schema 2.8: Verfeinerter Katalysecyclus der rutheniumkatalysierten 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen. Py = substituiertes Pyridin.

Die Bildung des Pyridiniumions **XXI** geht einher mit der des Rutheniumhydrids **IX**. Diese Intermediate reagieren zum Dihydropyridin **XVIII**, allerdings nur in Gegenwart eines zusätzlichen Liganden, der die Bildung des freien, koordinativ ungesättigten Rutheniumkomplexes **VI** umgeht. Sowohl für Pyridin **XVII** (*Schritt 4a*) als auch für Hydrosilane (*Schritt 4b*) ist das möglich, wenn auch für ersteres in ausgeprägterer Weise. Auch dieser Schritt ist wie die Gesamtreaktion reversibel.

Die Natur des Hydridtransfers konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch EPR-Messungen sowie theoretische Berechnungen nicht geklärt werden. Daher bleibt unklar, ob ein ionischer oder radikalischer Schritt vorliegt. Außerdem kann eine η^2 -Koordination des Dihydropyridins **XVIII** an das Rutheniumzentrum in **VI**, die sich möglicherweise direkt an den Hydridtransfer anschließt, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Darüber hinaus liegt die Vermutung nahe, dass die Substitution von Liganden am Rutheniumzentrum dissoziativ verläuft, wenn dies auch nicht an dieser Stelle nicht untersucht wurde. Dagegen ist gezeigt, dass der Rutheniumhydridkomplex **IX** am potentiell enantioselektivitätsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Vor diesem Hintergrund ergeben Versuche zur asymmetrischen 1,4-Hydrosilylierung prochiraler Pyridine durchaus Sinn. Die Modifikation von Liganden am Rutheniumzentrum erscheint daher vielversprechend.

3 Darstellung und katalytische Anwendungen eines dimeren Ruthenium(II)-Komplexes mit NHC-Liganden

Dieses Kapitel beschreibt die Synthese eines Ruthenium(II)-Thiolatkomplexes mit einem NHC- an Stelle der bisher etablierten Phosphinliganden. Des Weiteren wird die Anwendung dieses neuartigen Komplexes in der Katalyse vorgestellt.^[125] Die diskutierten Ergebnisse wurden auf der Grundlage von Vorarbeiten von Dr. ANTOINE SIMONNEAU erhalten.

3.1 Darstellung eines dimeren Ruthenium(II)-NHC-Komplexes

Die bisher in der kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung verwendeten Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe teilen sich in ihrem zugrundeliegenden Strukturmotiv einen Phosphinliganden. Um die Breite an möglichen (chiralen) Substituenten am Rutheniumzentrum zu erweitern, sollten die phosphorhaltigen Liganden nun durch N-heterocyclische Carbene ersetzt und die grundsätzliche Anwendbarkeit der so erhaltenen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe überprüft werden. Als ein erster Vertreter wurde das NHC **77**^[126] (Abbildung 3.1, links) ausgewählt, welches sterisch wenig anspruchsvoll ist und sich als freies Carben isolieren lässt. In Anlehnung an die Synthese etablierter Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe erfolgte im ersten Schritt die Darstellung des entsprechenden Chloridkomplexes **70e**. Dazu wurde das freie Carben **77** mit dem Rutheniumkomplex **79**^[40]

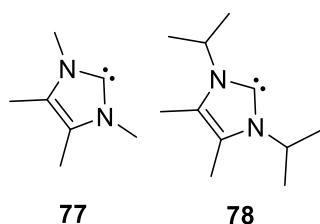


Abbildung 3.1: Struktur der Carbene **77** und **78**.

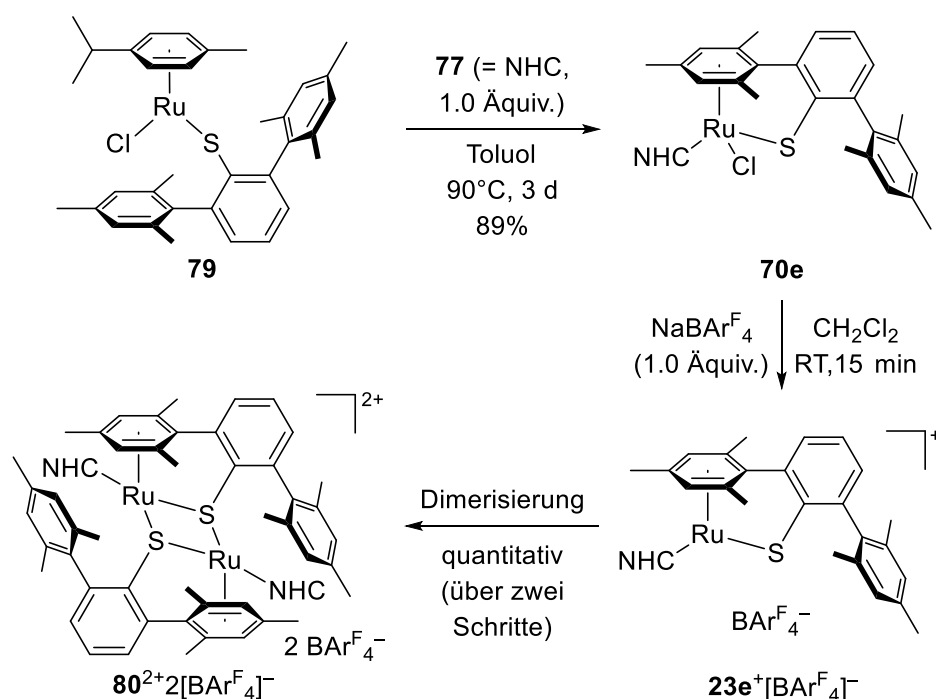
umgesetzt (Schema 3.1, oben). Das luftstabile Chlorid **70e** wurde in guter Ausbeute von 89% erhalten. Die zugehörige Molekülstruktur ist durch röntgenografische Analyse gesichert (siehe Experimenteller Teil). Das isopropylsubstituierte Carben **78** (Abbildung 3.1, rechts) zeigte dagegen unter ähnlichen Bedingungen keinerlei Reaktion zum entsprechenden Rutheniumchloridkomplex. Zurückzuführen ist das möglicherweise auf den erhöhten

sterischen Anspruch der Substituenten am Stickstoffatom. Im folgenden Schritt wurde **70e** zur Chloridabstraktion mit $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ umgesetzt (Schema 3.1, rechts). Hierbei wurde in Analogie zu den bekannten Ruthenium(II)-Thiolatkomplexen ein Farbumschlag von rot zu

^[125] S. Bähr, A. Simonneau, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, 35, 925–928.

^[126] a) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562; b) M. B. Ansell, D. E. Roberts, F. G. N. Cloke, O. Navarro, J. Spencer, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5670–5674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5578–5582.

blau beobachtet, was üblicherweise auf die Bildung der kationischen 16-Valenzelektronenkomplexe $\mathbf{23}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ hinweist. Allerdings konnte $\mathbf{23e}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ nicht isoliert werden und es folgte im vorliegenden Fall nach wenigen Minuten ein weiterer Farbumschlag zu braun. Als Produkt wurde ein brauner Feststoff erhalten, dessen Molekülstruktur sich schließlich durch röntgenografische Analyse aufklären ließ (Abbildung 3.2). Es stellte sich heraus, dass zwei Monomere von $\mathbf{23e}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ zum thiolatverbrückten Komplex $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ dimerisierten (Schema 3.1, unten). Die so erhaltenen Rutheniumatome weisen jeweils 18 Valenzelektronen auf, worin die von üblichen Vertretern von $\mathbf{23}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ abweichende Farbigkeit des Dimers $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ begründet liegt.



Schema 3.1: Bildung des luftstabilen Dimers $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$.

Die NHC-Liganden nehmen im Dimer $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ eine fast koplanare Anordnung zueinander ein (Abbildung 3.2), was auf π - π -Wechselwirkungen hinweist.^[127] Der Abstand der beiden Zentroide der NHC-Liganden beträgt 3.6 Å und liegt damit im üblichen Bereich für „offset“ oder „slipped stacking“, welcher sich zwischen 3.3 und 3.8 Å bewegt.^[128] Die Ruthenium–Schwefel-Bindungen sind mit 2.442 bis 2.449 Å im Vergleich zum Phosphinkomplex $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ (2.212 Å) wesentlich verlängert.^[40] Zudem kann eine Metall–Metall-Bindung aufgrund der relativ großen Distanz der Metallzentren von 3.673 Å

^[127] Intramolekulare π - π -Wechselwirkungen in organometallischen Verbindungen sind zwar selten, für aromatische Liganden jedoch beschrieben: A. Magistrato, P. S. Pregosin, A. Albinati, U. Rothlisberger, *Organometallics* **2001**, 20, 4178–4184 und darin zitierte Literatur.

^[128] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 21, 3885–3896.

ausgeschlossen werden.^[129] Die NMR-spektroskopische Analyse einer Lösung des Komplexes $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ergab, dass dieser auch in Lösung eine dimere Struktur aufweist. So ist ein Kern-OVERHAUSER-Effekt („*nuclear OVERHAUSER effect*“, nOe) zwischen Protonen des η^6 -gebundenen und denen des nicht an das Metallzentrum koordinierenden Mesitylring nachweisbar (Abbildung 3.2, rechts).

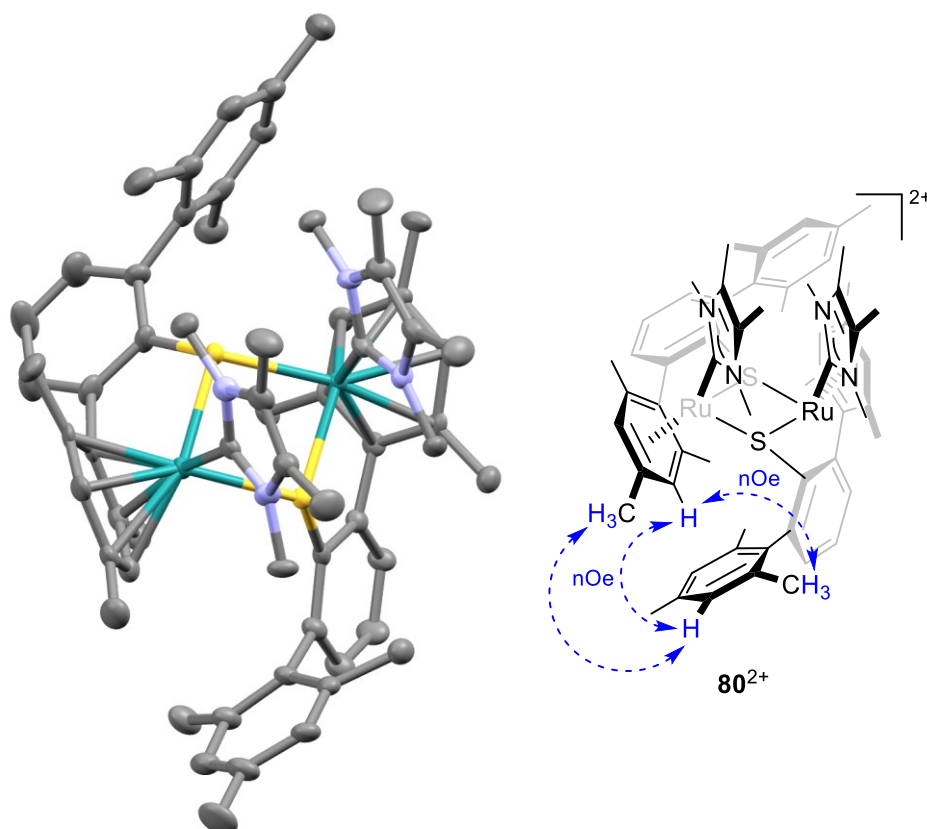


Abbildung 3.2: Molekülstruktur von $\mathbf{80}^{2+}$. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Gegenanionen sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Zudem finden sich im Protonenspektrum Resonanzen für zehn unterschiedliche Methylgruppen statt der für das Monomer $\mathbf{23e}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ erwarteten Anzahl von sechs. Diese Beobachtung stimmt mit einer C_2 -symmetrischen Struktur des Komplexes überein, die auch aus der Kristallstruktur ersichtlich wird.

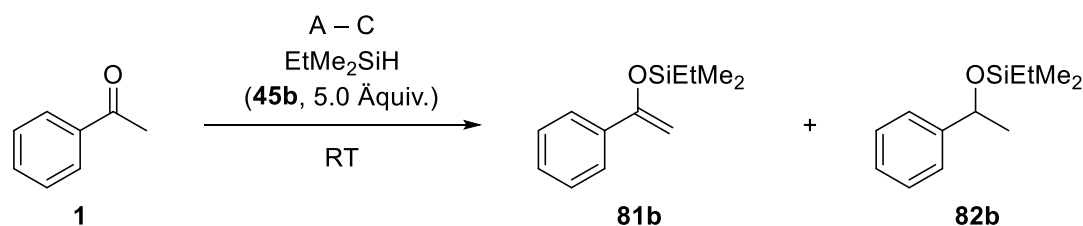
Eine wesentliche Folge der Bildung koordinativ gesättigter Metallzentren im Dimer $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ besteht in der Stabilität gegenüber Luftsauerstoff. Das ^1H -NMR-Spektrum blieb

^[129] Ruthenium–Ruthenium-Einfachbindungen reichen von 2.6 bis 2.9 Å; siehe: B. R. Cameron, G. J. Bridger, K. P. Maresca, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3928–3930 und darin zitierte Literatur.

auch nach Lagerung der Lösung an Luft unverändert, wohingegen die herkömmlichen kationischen Komplexe $\mathbf{23}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ schon mit Spuren von Sauerstoff oxidieren und im Bezug auf katalytische Anwendungen desaktivierte Zersetzungsprodukte bilden.

3.2 Anwendung der NHC-Komplexe in der Katalyse

Aufgrund der gesättigten Rutheniumzentren in $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ stellte sich die Frage nach der Reaktivität des Komplexes in der Si–H-Bindungsaktivierung. In Gegenwart von Dimethylphenylsilan (**45c**) stellte sich bei Raumtemperatur jedoch kein Gleichgewicht zum Hydrosilanaddukt ein (nicht gezeigt). Stattdessen lagen beide Reaktanden in Lösung unverändert vor. Als katalytische Testreaktion wurde daher die Umsetzung von Acetophenon (**1**) mit dem Hydrosilan **45b** gewählt. Hierbei waren in der Vergangenheit 1.0 Äquivalente des Hydrosilans in Verbindung mit dem kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex $\mathbf{23a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ sowie Reaktionszeiten von wenigen Minuten ausreichend gewesen, um selektiv den Silylenolether **81b** zu bilden (Schema 3.2, Experiment A).^[73] In Gegenwart katalytischer Mengen von $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ wurde tatsächlich die Bildung sowohl des dehydriert gekuppelten als auch des hydrosilylierten Produktes beobachtet (Experiment B). Gute Ausbeuten des Silylenolethers **81b** und Silylethers **82b** wurden mit verlängerten Reaktionszeiten erreicht, wobei ein Überschuss des Hydrosilans **45b** unerlässlich war. Zum Vergleich der Reaktivität wurde $\mathbf{23e}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ *in situ* durch Chloridabstraktion von **70e** mit $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ gebildet (Experiment C). Während das Produktverhältnis im Vergleich zu Experiment B konstant blieb, wurde voller Umsatz von **1** hier wesentlich rascher erreicht als mit dem dimeren Komplex $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$.



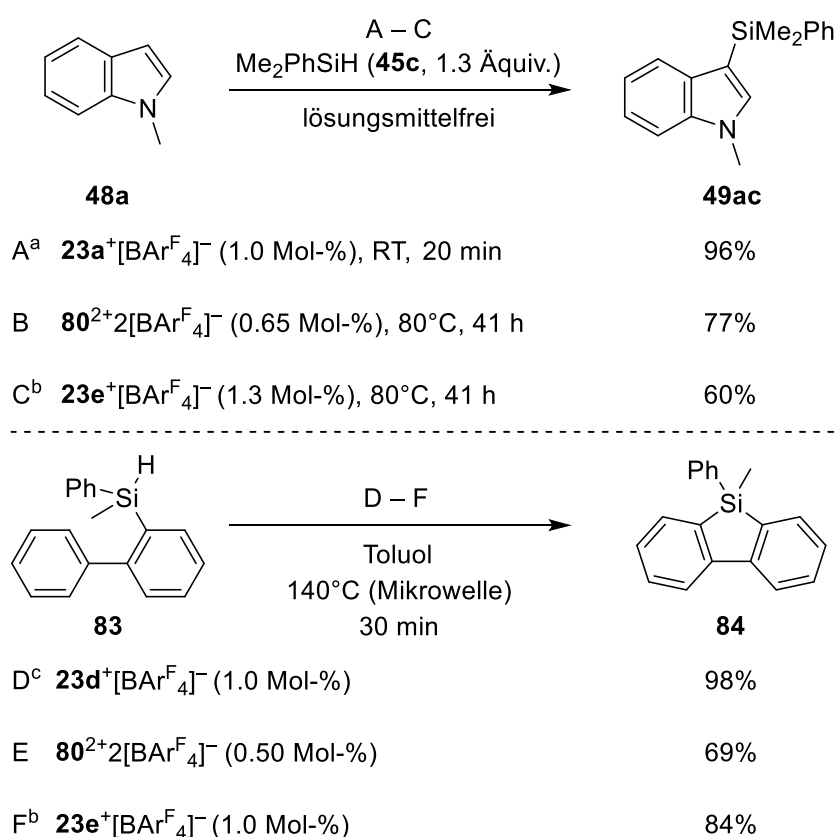
A^a $\mathbf{23a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (0.50 Mol-%), *n*-Hexan, 5 min 91%, **81b:82b** = 97:3

B $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (0.50 Mol-%), lösungsmittelfrei, 24 h 80%, **81b:82b** = 76:24

C^b $\mathbf{23e}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (1.0 Mol-%), lösungsmittelfrei, 2 h 95%, **81b:82b** = 75:25

Schema 3.2: Dehydrierende Kupplung und Hydrosilylierung von Acetophenon (**1**). ^a Mit 1.0 Äquiv. von **45b**, siehe Lit. 73. ^b *In-situ*-Erzeugung aus **70e**/NaBAr^F₄.

Ein ähnliches Bild zeichnete sich im Falle der FRIEDEL–CRAFTS-artigen Silylierung von Indol **48a**, die in der Arbeitsgruppe um OESTREICH entwickelt wurde.^[65] Auch hier stellten sich sowohl *in-situ*-erzeugter Komplex **23e**⁺[BAR^F₄][−] als auch **80**²⁺2[BAR^F₄][−] als weniger reaktiv im Vergleich zum herkömmlichen Komplex **23a**⁺[BAR^F₄][−] heraus (Schema 3.3, oben). Während mit **23a**⁺[BAR^F₄][−] schon bei Raumtemperatur eine hohe Ausbeute des C3-silylierten Indols **49ac** erhalten worden war (Experiment A), benötigten die NHC-Komplexe jeweils 80°C und längere Reaktionszeiten (Experimente B und C). Dennoch wurde **49ac** mit vollständiger Chemo- und Regioselektivität gebildet; weder Reduktion zum entsprechenden Indolin noch C2-Silylierung wurden beobachtet. Dieses Ergebnis stimmt mit einem Mechanismus überein, der über elektrophile aromatische Substitution verläuft. Darin ist ein erster Hinweis auf die Bildung eines Siliciumelektrophils durch heterolytische Si–H-Bindungsaktivierung zu finden, wie sie für die etablierten Vertreter von **23**⁺[BAR^F₄][−] gesichert ist.^[60]

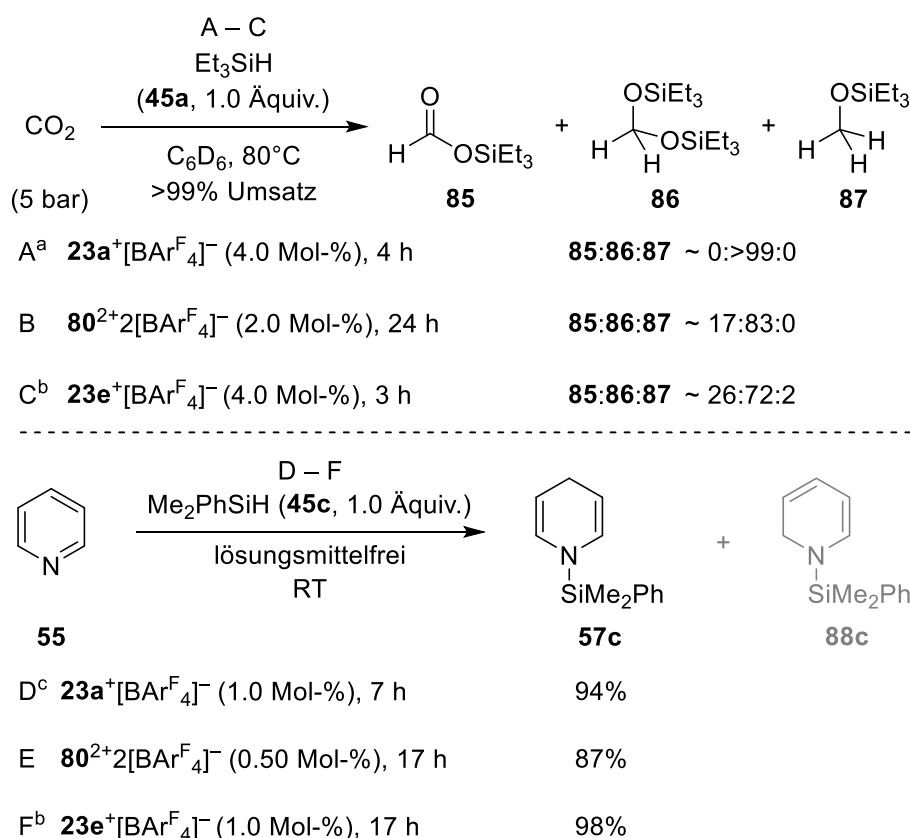


Schema 3.3: Inter- (oben) und intramolekulare (unten) elektrophile aromatische Substitution mit Siliciumelektrophilen. ^a Siehe Lit.65. ^b *In-situ*-Erzeugung aus **70e**/NaBAR^F₄. ^c Siehe Lit. 70.

Die intramolekulare Version dieser FRIEDEL–CRAFTS-artigen Reaktion ist für den Katalysator **23d**⁺[BAR^F₄][−] dokumentiert, der ausgehend von Biphenylsilan **83** das Dibenzosilol **84** in sehr guter Ausbeute geliefert hatte (Schema 3.3, unten, Experiment D).^[70] Sowohl **80**²⁺2[BAR^F₄][−]

als auch $\mathbf{23e}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ katalysierten den Ringschluss zum Dibenzosilol **84** (Schema 3.3, Experimente E und F), wenn auch in niedrigeren Ausbeuten.

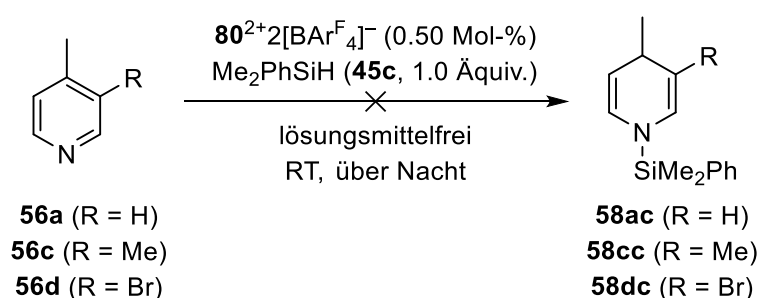
Schließlich sollte in der Reduktion verschiedener Substrate mit Hydrosilanen unter Verwendung der Rutheniumkomplexe mit NHC-Liganden erneut deren Selektivität überprüft werden. Die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit dem Katalysator $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ und Triethylsilan (**45a**) endete bei 80°C selektiv auf der Oxidationsstufe von Formaldehyd,^[85] sodass ausschließlich das Bissilylacetal **86** erhalten wurde (Schema 3.4, Experiment A). Während auch mit $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ sowie dem *in-situ*-erzeugten Komplex $\mathbf{23e}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ der Silylether **87** bei vollem Umsatz des Hydrosilans **45a** nicht bzw. kaum gebildet wurde (Experimente B und C), gelang eine vollständige Umsetzung von **85** zu **86** nicht. Zudem benötigte $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ eine wesentlich längere Reaktionszeit, wohingegen sich der *in-situ*-erzeugte Komplex $\mathbf{23e}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ als ähnlich reaktiv herausstellte wie $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$.



Schema 3.4: Reduktion von CO_2 (oben) und Pyridin (**55**, unten). ^a Siehe Lit. 85. ^b *In-situ*-Erzeugung aus **70e**/ $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$. ^c Siehe Lit. 76.

Anschließend wurde die Leistungsfähigkeit von $\mathbf{23e}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ sowie $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ in der Hydrosilylierung von Pyridin (**55**) verglichen. Wie auch $\mathbf{23a}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ ^[76] (Schema 3.4, Experiment D) stellten sich beide Komplexe als äußerst selektiv heraus. Weder Überreduktion noch 1,2-Dihydropyridin **88c** wurden beobachtet. Stattdessen wurde das 1,4-

Dihydropyridin **57c** in beiden Fällen in sehr guter Ausbeute erhalten (Schema 3.4, Experimente E und F). Anders stellte sich die Situation dar, wenn Pyridinderivate mit Substituenten in 4-Position umgesetzt wurden. Während solche Systeme unter Verwendung von $23a^+[BAr^F_4]^-$ nicht zum 1,2-Isomer reagierten (siehe Schema 1.20),^[76] wurden mit $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ als Katalysator für die substituierten Pyridine **56a**, **56c** und **56d** nur Produktmischungen erhalten (Schema 3.5). Mögliche Nebenprodukte konnten aufgrund der komplexen Mischung nicht charakterisiert werden. Allerdings erscheint die Bildung von 1,2-Isomeren sowie teilweise und vollständig reduzierten Ringsystemen wahrscheinlich. Die Isolierung der gewünschten Dihydropyridine **58ac**, **58cc** und **58dc** aus der Reaktionsmischung schlug fehl.



Schema 3.5: Versuche zur Synthese verschiedener 1,4-Dihydropyridine **58** mit $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ als Katalysator.

3.3 Mechanistische Untersuchungen zur Aktivierung des Komplexes $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$

Die erhaltenen Ergebnisse bei der Anwendung von $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ in der Katalyse sprechen auch unter Berücksichtigung der erzielten Selektivitäten für eine heterolytische Si–H-Bindungsaktivierung. Zur Bildung eines schwefelstabilisierten Silyliumions ausgehend vom Dimer $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ sind jedoch zwei unterschiedliche Szenarien denkbar. Einerseits könnte es sich um eine Si–H-Bindungsaktivierung am dikationischen Komplex $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ handeln (Abbildung 3.3, links), die zum Hydrosilanaddukt $89^{2+}2[BAr^F_4]^-$ führt. Diese Möglichkeit scheint aufgrund des bereits beschriebenen Versuchs zur Umsetzung von $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ mit Dimethylphenylsilan (**45c**) jedoch unwahrscheinlich (siehe Kapitel 3.2). Zudem wäre die Bildung eines Rutheniumkerns mit 20 Valenzelektronen die Folge, wenn nicht zeitgleich einer der Thiolatliganden dissoziiert.

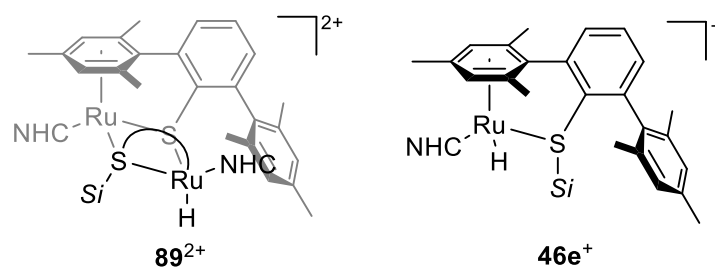


Abbildung 3.3: Mögliche Hydrosilanaddukte 89^{2+} und 46e^+ .

Alternativ könnte $\text{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in zwei Monomere $\text{23e}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ aufbrechen, die dann in Analogie zu den Phosphinkomplexen das Hydrosilanaddukt $\text{46e}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ergeben (Abbildung 3.3, rechts). Einen Hinweis darauf liefert das Verhalten von $\text{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in der Katalyse. Hier war beispielsweise im Falle von Indol **48a** eine wesentlich höhere Reaktionstemperatur als für den üblichen Katalysator $\text{23a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ nötig (siehe Schema 3.3, oben). Aufgrund dieser Beobachtung lässt sich vermuten, dass eine thermische Spaltung des dimeren Komplexes $\text{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ Grundlage für eine Si–H-Bindungsaktivierung darstellt. Ein Hochtemperatur-NMR-Experiment unterstützt diese Annahme. Dazu wurde der dimere Komplex $\text{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ in Lösung schrittweise auf 80°C erwärmt und in Intervallen jeweils ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Während bei Raumtemperatur lediglich das Dimer detektiert wurde (Abbildung 3.4, unten), traten ab Temperaturen von 60°C neue Resonanzen auf, die dem Monomer $\text{23e}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zugeordnet wurden (nicht gezeigt).

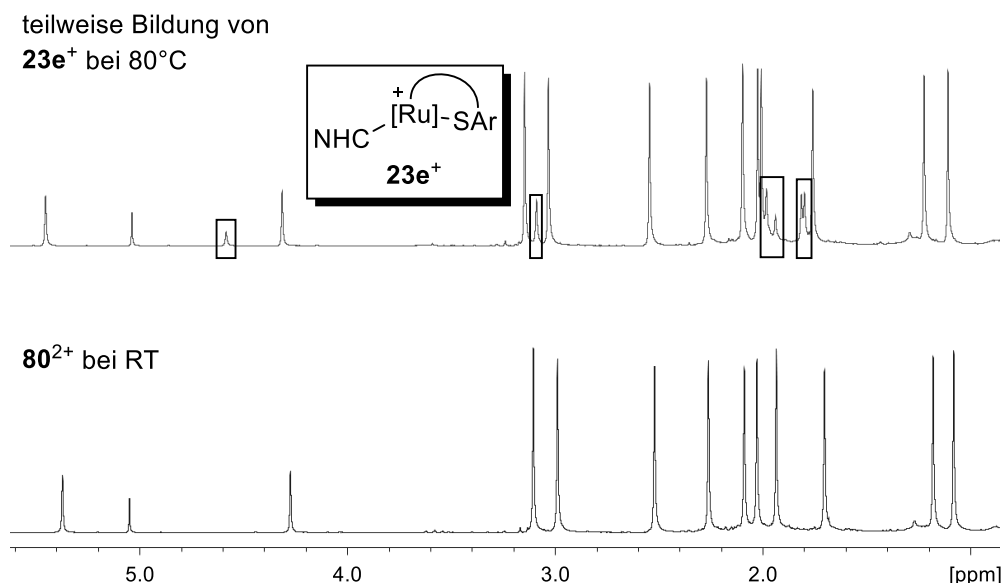
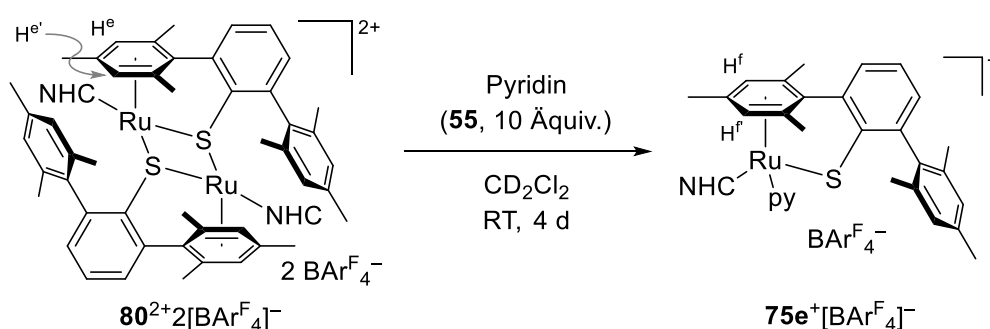


Abbildung 3.4: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$) von $\text{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ bei Raumtemperatur (unten) und dieselbe Probe bei 80°C (oben). Hervorgehobene Bereiche entsprechen den Resonanzen des Monomers $\text{23e}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$.

Bei höheren Temperaturen wie 80°C (Abbildung 3.4, oben, hervorgehobene Bereiche) treten diese Signale deutlicher zu Tage. Beim erneuten Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur entsprach das erhaltene Spektrum dem der ursprünglichen Probe (nicht gezeigt). Das Dimer $80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ hatte sich folglich vollständig zurückgebildet.

Reaktionen mit einer erforderlichen höheren Reaktionstemperatur wie der Silylierung von Indol **48a** (siehe Schema 3.3, oben) stehen jedoch solche mit LEWIS-basischen Substraten wie Acetophenon (**1**) und Pyridin (**55**) gegenüber, die schon bei Raumtemperatur erfolgten (siehe Schema 3.2 und 3.4). Hier kann die Begründung im chemischen, LEWIS-Base-vermittelten Aufbrechen des Dimers liegen, das im Falle von Pyridin (**55**) genauer untersucht wurde.



Gleichung 3.1: Teilweises Aufbrechen des dimeren Komplexes $80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ mit Pyridin (**55**).

Wurde $80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ mit einem Überschuss an Pyridin (**55**) versetzt, bildete sich der Komplex $75\text{e}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (Gleichung 3.1), was in ähnlicher Weise für den monomeren, phosphinhaltigen Komplex $23\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ bereits gezeigt wurde (siehe Kapitel 2.5). Durch $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-NMR-Spektroskopie wurde die Reversibilität der Koordination von **55** nachgewiesen (Abbildung 3.5). In diesem Spektrum wurde ein dynamischer chemischer Austausch von freiem mit koordinierendem Pyridin beobachtet (Abbildung 3.5, links). Ebenso trat ein Austausch der diastereotopen Protonen des η^6 -gebundenen Mesitylliganden auf des Pyridinaddukts $75\text{e}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ auf (Abbildung 3.5, rechts).

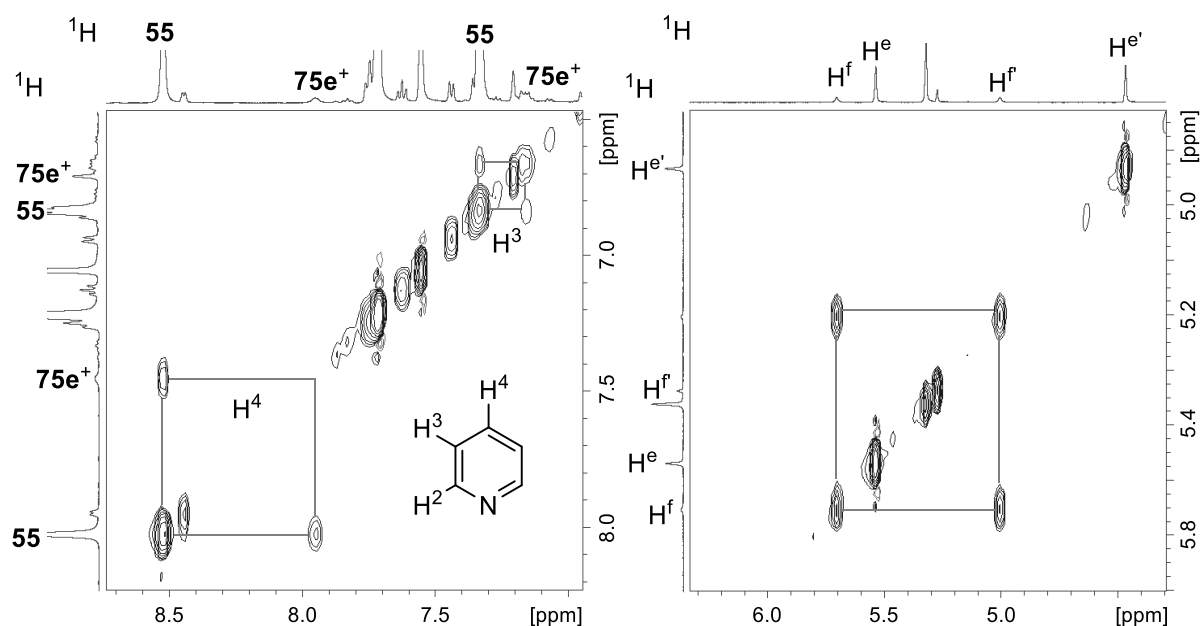


Abbildung 3.5: Ausschnitte aus dem $^1\text{H},^1\text{H}$ -EXSY-NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2) der in Gleichung 3.1 gezeigten Umsetzung von $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ mit $\mathbf{55}$.

Aus den hier gezeigten Experimenten folgt, dass das luftstabile Dimer $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ entweder thermisch oder chemisch aktiviert werden muss, damit eine heterolytische Si–H-Bindungsaktivierung stattfinden kann. Beide Szenarien ergeben die Bildung eines monomeren Komplexes, der anschließend zum Hydrosilanaddukt $\mathbf{46e}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (siehe Abbildung 3.3) reagiert. Eine kooperative Spaltung der Si–H-Bindung ausgehend vom Dimer $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$, sodass $\mathbf{89}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ entstünde, scheint eher unwahrscheinlich.

3.4 Fazit

Mit der Darstellung des Komplexes $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ gelang die Synthese einer sinnvollen Alternative zu den leicht oxidierbaren und damit schwieriger zu handhabenden, etablierten Rutheniumkomplexen $\mathbf{23}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$. Obschon auch in einigen katalytischen Umsetzungen weniger reaktiv, überzeugt das Dimer doch durch seine Robustheit. Eine Lösung von $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ ist tagelang und der Feststoff mehrere Monate ohne weitere Vorkehrungen lagerbar. Die aufwendige Synthese und die Notwendigkeit zur Lagerung unter Schutzgasatmosphäre stellen damit einen wesentlichen Nachteil der monomeren Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe dar.

Die Eignung des Dimers $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ zur katalytischen Erzeugung von Siliciumelektrophilen wurde anhand verschiedener, mit den phosphinhaltigen Komplexen $\mathbf{23}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ entwickelten Umsetzungen nachgewiesen. Allerdings bestehen zwei wesentliche Einschränkungen im

Hinblick auf weitere Modifizierungen am NHC-Liganden. Das flache, relativ kleine Carben **77** ist eine Voraussetzung zur Dimerisierung, in der die Stabilität begründet liegt. Für chirale und damit sterisch anspruchsvollere Substituenten ist eine Dimerisierung unwahrscheinlich und dieser Vorteil wäre verloren. Außerdem zeigte sich das sterisch anspruchsvollere Carben **78** (siehe Abbildung 3.1) bereits ungeeignet zur Bildung des Rutheniumchloridkomplexes, was für weitere Carbene zunächst überprüft werden müsste. Daneben stellte sich der durch Aufbrechen des Dimers gebildete Komplex **23e**⁺[BAR^F₄]⁻ als ungeeignet für die selektive Reduktion 4-substituierter Pyridinderivate heraus. Diese Ergebnisse lassen sich möglicherweise auf die geänderte elektronische Situation am Rutheniumzentrum im Vergleich zu Phosphinliganden zurückführen. Aufgrund dessen scheiden NHC-Liganden als Alternative zu Phosphinliganden in der enantioselektiven 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinen aus.

4 CHIRALE PHOSPHINE ALS LIGANDEN IN RUTHENIUM(II)-THIOLATKOMPLEXEN

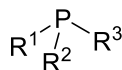
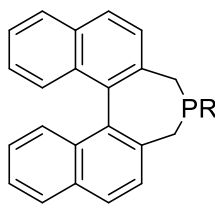
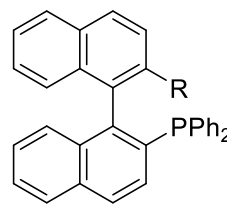
4.1 Auswahl und Synthese möglicher Liganden

In einem der vorangegangenen Kapitel wurde der Mechanismus der 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinderivaten beschrieben (Kapitel 2). Als Schlussfolgerung dieser Betrachtungen bleibt, dass eine Veränderung des Liganden am Rutheniumzentrum durchaus eine Möglichkeit bieten könnte, Enantioselektivität in der genannten Reaktion zu erzeugen.^[92] Andererseits liegt basierend auf den Erkenntnissen des vorangegangenen Kapitels nahe, die elektronische Situation am Rutheniumzentrum möglichst beizubehalten und daher auf Phosphinliganden statt etwa auf NHC-Liganden zurückzugreifen (Kapitel 3). In der Arbeitsgruppe um OESTREICH wurden bereits einige Vorarbeiten zur grundsätzlichen Eignung unterschiedlicher phosphorhaltiger Liganden geleistet.^[108] So konnten weder *tert*-butylphosphin noch MePhos oder $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ zur Synthese der Chloride **70** als Vorläufer der katalytisch aktiven Komplexe $\mathbf{23}^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ erfolgreich eingesetzt werden (nicht gezeigt). Mit diesen Vorarbeiten als Grundlage wurden sowohl sterisch sehr anspruchsvolle als auch stark elektronenarme Liganden ausgeschlossen. Außerdem muss als Voraussetzung für die Aktivität in der Si–H-Bindungsaktivierung die vakante Koordinationsstelle am Rutheniumzentrum erhalten bleiben. Daher wurde zusätzlich zu den oben genannten Voraussetzungen nicht auf anderweitig vielfach eingesetzte, bidentate Liganden wie etwa BINAP zurückgegriffen.

Als Folge der genannten Einschränkungen wurden die in Abbildung 4.1 gezeigten Klassen monodentater, chiraler Phosphine ausgewählt.^[130] Diese Familien genügen zusätzlich dem Anspruch, im Falle eines erfolgreichen Systems leicht am Grundgerüst derivatisiert werden zu können.

^[130] Für Zusammenfassungen zur Synthese und Anwendung monodentater, chiraler Phosphine siehe: a) F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 315–324; b) T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354–362. Asymmetrische Hydrierungen sind beispielsweise diskutiert in: c) G. Erre, S. Enthaler, K. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 471–491. Für die in den folgenden Kapiteln diskutierten Ergebnisse unter Verwendung der chiralen Phosphine als Liganden am Ruthenium(II)-Thiolatkomplex siehe: d) S. Bähr, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 935–943.

Klassen monodentater chiraler Phosphine:

**90****91****92**

Ausgewählte Vertreter:

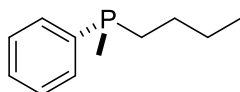
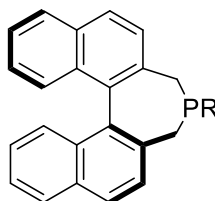
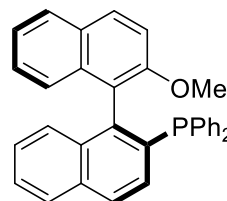
**(P,S)-93****(S_a)-99** (R = Ph)**(S_a)-100** (R = *t*Bu)**(S_a)-101** (R = 4-FC₆H₄)**(S_a)-102** (R = 2-Naphthyl)**(S_a)-109**

Abbildung 4.1: Klassen monodentater, chiraler Phosphinliganden (oben) und ausgewählte Vertreter (unten).

Die phosphorstereogenen Phosphine **90** repräsentieren dabei eine dieser möglichen Ligandenklassen, die sich bereits in enantioselektiven Hydrierungen^[131] und Hydrosilylierungen^[132] als erfolgreich erwiesen. Weitere Anwendungen in Verbindung mit unterschiedlichen Metallen als Zentralatom in Komplexen wurden seither beschrieben.^[130a,c,133] Als zweite mögliche Klasse wurden die Phosphepine **91** ausgewählt, die von GLADIALI^[134] vorgestellt und dann insbesondere von BELLER^[135] weiterentwickelt wurden. Außer in Hydrierungen^[135a,b] wurden Derivate von **91** auch in

[131] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445–1446; b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10–11.

[132] Die Hydrosilylierung von Ketonen mit Platinkomplexen ist beschrieben in: K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 46, C65–C67. Siehe auch Lit. 130b.

[133] Seit der ursprünglichen Synthese sind einige Darstellungsmöglichkeiten phosphorstereogener Phosphine dokumentiert: A. Grabulosa, J. Granell, G. Muller, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 25–90.

[134] Die erste asymmetrische Synthese wurde von GLADIALI beschrieben: S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, M. Manassero, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 511–514.

[135] Derivate von **91** und deren mögliche Anwendung wurden später von GLADIALI und BELLER diskutiert: a) K. Junge, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4977–4980; b) K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 2621–2631. Für eine Zusammenfassung siehe: c) S. Gladiali, E. Alberico, K. Junge, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3744–3763. Siehe auch Lit. 130c.

Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt.^[136] Von Bedeutung ist, dass sowohl für **90** als auch für **91** zwei Ligandenmoleküle am Metallzentrum binden. Die Verwendung eines Äquivalents des entsprechenden Phosphins in Bezug auf die Katalysatorladung stellte sich für Umsatz sowie Enantioinduktion als abträglich heraus.^[137] Diese Situation ändert sich im Falle von HAYASHI'S Phosphinen **92**.^[130b,138] Auch für gerade solche Fälle, in denen bidentate, chelatisierende Liganden zu Einbrüchen der Katalysatoraktivität führten, wurde diese Familie entworfen.^[139]

Aus den vorgestellten Familien wurden nun jeweils vergleichsweise leicht zugängliche Vertreter ausgewählt. Als Beispiel phosphorstereogener Phosphinliganden wurde (^PS)-**93** (Abbildung 4.1, unten) nach einer Vorschrift von GENÊT und JUGÉ dargestellt.^[140] Dazu wurde zunächst aus Dichlor(phenyl)phosphin das Phosphin **94** gebildet (Schema 4.1, PhPCl₂ → **94**).^[141] Im folgenden Schritt wurde **94** mit (–)-Ephedrin und anschließend mit BH₃·DMS umgesetzt [**94** → (^PR,4S,5R)-**95**]. Im Vergleich mit der Literatur^[140,141] wurden für diesen Schritt lediglich moderate Ausbeuten des Phosphinborans (^PR,4S,5R)-**95** erzielt; der Grund dafür ist unklar. Darauf folgte die Substitution mit Methyllithium, die diastereoselektiv (d.r. > 90:10) zum methylierten Derivat (^PR,1R,2S)-**96** verlief [(^PR,4S,5R)-**95** → (^PR,1R,2S)-**96**].^[142] Die folgende saure Methanolyse unter Abspaltung des (–)-Ephedrins, für die in der Literatur Inversion der Konfiguration beschrieben ist, lieferte das geschützte Phosphinit (^PS)-**97** in 72% Ausbeute [(^PR,1R,2S)-**96** → (^PS)-**97**]. Der für (^PS)-**97** erhaltene Drehsinn stimmt relativ gut mit den Literaturdaten für das (^PS)-konfigurierte Phosphoratom in (^PS)-**97** überein.

[136] Für eine kupferkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen mit **91** als Liganden siehe: K. Junge, B. Wendt, D. Addis, S. Zhou, S. Das, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 68–73.

[137] Der Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydrosilylierung mit zwei Phosphinmolekülen des Typs **90** am Metallzentrum ist beschrieben in: I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 83–97. Für eine detaillierte Diskussion siehe Lit. 130a. Die Anwendung eines 2:1-Verhältnisses von Ligand zu Metall wurde auch für die *in-situ*-Erzeugung von Metallkatalysatoren ausgearbeitet, siehe beispielsweise Lit. 136.

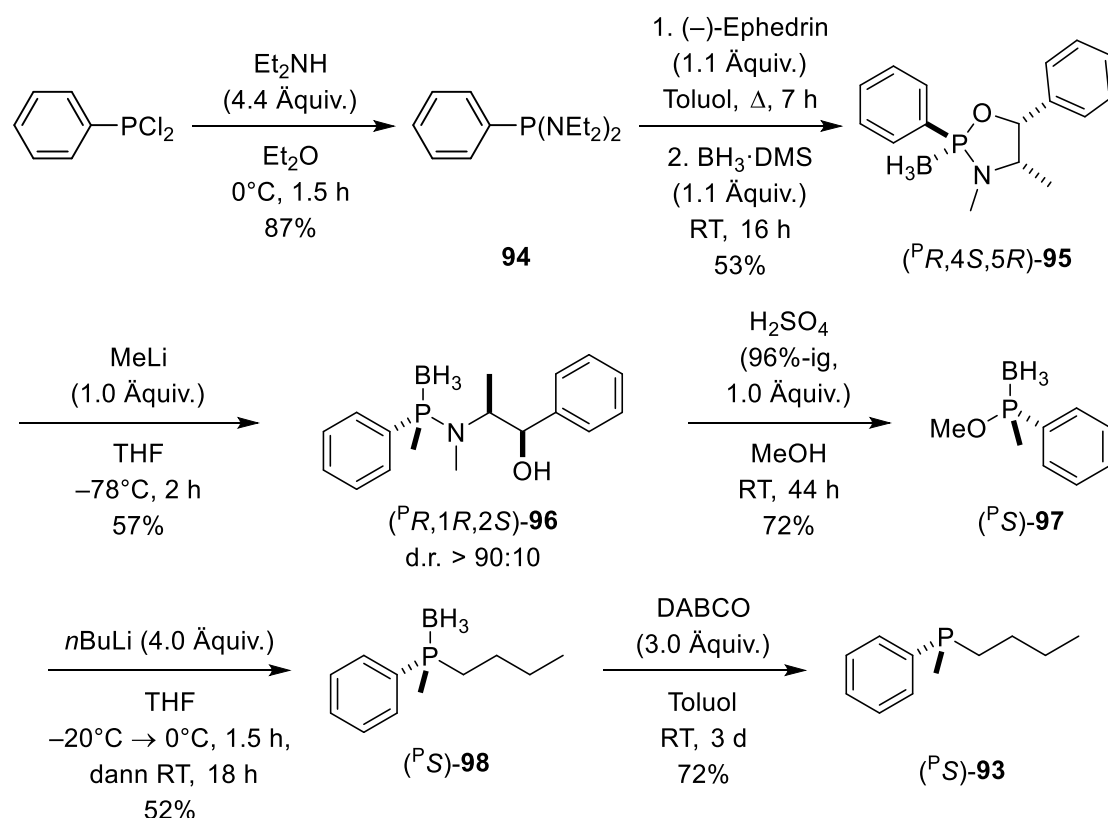
[138] Y. Uozumi, A. Tanahashi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945–1949.

[139] HAYASHI beschreibt einen solchen Trend für die palladiumkatalysierten Hydrosilylierung von Doppelbindungen: a) Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9887–9888. Ein Allyl-Phosphin-Palladiumkomplex wurde später in der Reduktion allylischer Ester mit Ameisensäure isoliert: b) T. Hayashi, H. Iwamura, M. Naito, Y. Matsumoto, Y. Uozumi, M. Miki, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 775–776. Für weitere Beispiele, die **92** in der asymmetrischen Katalyse verwenden, siehe Lit. 130b.

[140] S. Jugé, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6357–6360.

[141] K. S. Dunne, S. E. Lee, V. Gouverneur, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5246–5259.

[142] Diese Diastereoselektivität ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von JUGÉ, der ein Verhältnis von etwa 92:8 angab. Siehe Lit. 140.



Schema 4.1: Synthese des phosphorstereogenen Phosphins (P,S)-**93**.

Die Einführung des dritten Substituenten erfolgte durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige Reaktion des geschützten Phosphinites (S)-**97** mit *n*-Butyllithium [(P,S)-**97** $\rightarrow$ (P,S)-**98**]. Hierbei wurde das geschützte Phosphin (P,S)-**98** in moderater Ausbeute und erneut in Übereinstimmung mit Literaturangaben mit positivem Drehsinn isoliert.^[143] Schließlich ließ sich das gewünschte Phosphin durch Umsetzung mit DABCO freisetzen [(P,S)-**98** $\rightarrow$ (P,S)-**93**],^[144] die nach Literaturangaben unter Retention verläuft und (P,S)-**93** in 72% Ausbeute lieferte.

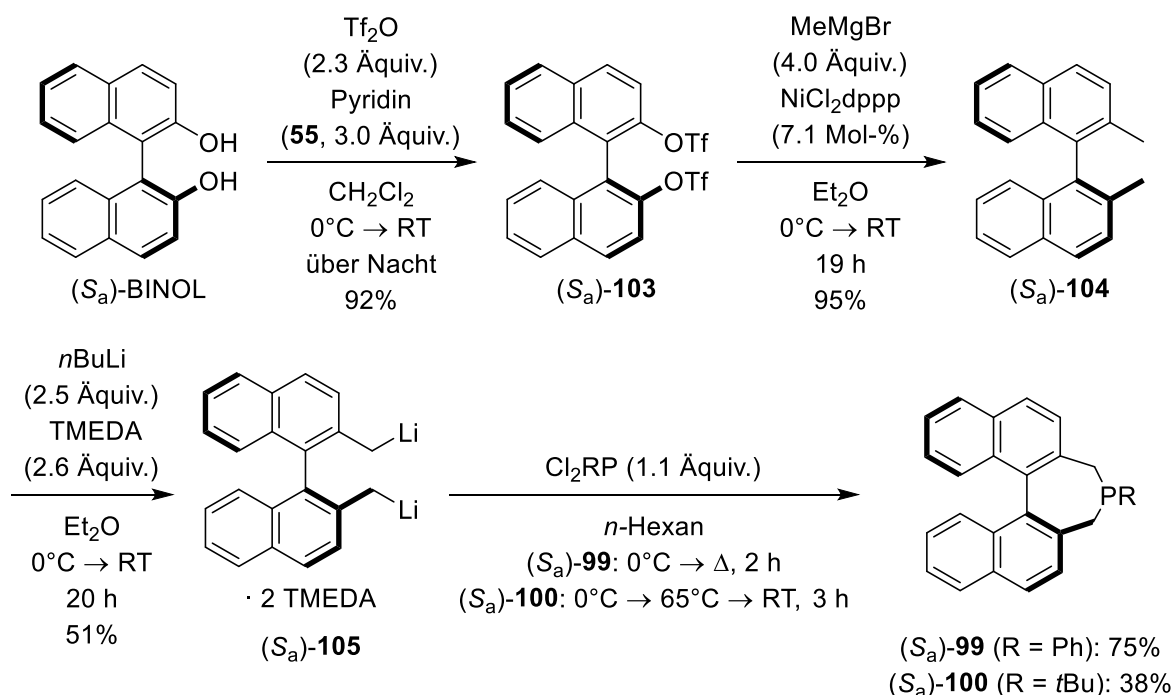
Da sich die von BELLER und GLADIALI beschriebenen Phosphepine **91** vergleichsweise leicht derivatisieren lassen, wurden mehrere, sterisch unterschiedlich anspruchsvolle bzw. elektronisch verschiedene Vertreter dieser Klasse ausgewählt (Abbildung 4.1, unten). Die Derivate (S_{a})-**99** und (S_{a})-**100** sowie (S_{a})-**101** und (S_{a})-**102** sollten jeweils ausgehend von (S_{a})-BINOL dargestellt werden. Dazu wurde (S_{a})-BINOL zunächst in sehr guter Ausbeute bistrifliert [Schema 4.2, (S_{a})-BINOL $\rightarrow$ (S_{a})-**103**]. Das Bistriflat (S_{a})-**103** wurde im folgenden Schritt in einer KUMADA-Kupplung^[145] mit Methylmagnesiumbromid zu Dimethylbinaphthyl

^[143] S. Jugé, J. P. Genêt, WO9100286 (A1), **1991**.

^[144] Die Entschützung erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift für ähnliche Phosphine: J. Bayardon, J. Bernard, E. Rémond, Y. Rousselin, R. Malacea-Kabbara, S. Jugé, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1216–1219. Eine Bestimmung des Drehsinns erfolgte aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Produktes (P,S)-**93** nicht.

^[145] S. Sengupta, M. Leite, D. S. Raslan, C. Quesnelle, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4066–4068.

(S_a)-**104** umgesetzt [(S_a)-**103** → (S_a)-**104**], worauf eine zweifache Deprotonierung mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA folgte [(S_a)-**104** → (S_a)-**105**].^[146] Das Dilithiumsalz (S_a)-**105** wurde in moderater Ausbeute isoliert. Die nächsten Schritte unterscheiden sich je nach Substituenten am Phosphoratom. Im Falle von (S_a)-**99**^[135a] und (S_a)-**100**,^[146] für die die jeweiligen Dichlorphosphine kommerziell erhältlich sind, wurde das Dilithiumsalz (S_a)-**105** direkt zum Phosphin umgesetzt, wobei (S_a)-**99** [R = Ph, (S_a)-**105** → (S_a)-**99**] in 75% und (S_a)-**100** [R = *t*Bu, (S_a)-**105** → (S_a)-**100**] in weit geringerer Ausbeute von 38% erhalten wurde.



Schema 4.2: Darstellung der Phosphepine (S_a)-**99** und (S_a)-**100**.

Zur Darstellung der Phosphepine (S_a)-**101** und (S_a)-**102**^[147] wurde das Lithiumsalz (S_a)-**105** zunächst mit Dichlor(diethylamino)phosphin (**106**) zum Aminophosphepin (S_a)-**107** umgesetzt [Schema 4.3, (S_a)-**105** → (S_a)-**107**].^[148] Daraus erfolgte die Bildung des Chlorphosphepins (S_a)-**108** durch Behandlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff [(S_a)-**107** → (S_a)-**108**].^[148,149] Die Synthese von (S_a)-**101** und (S_a)-**102** gelang nun mittels Substitution

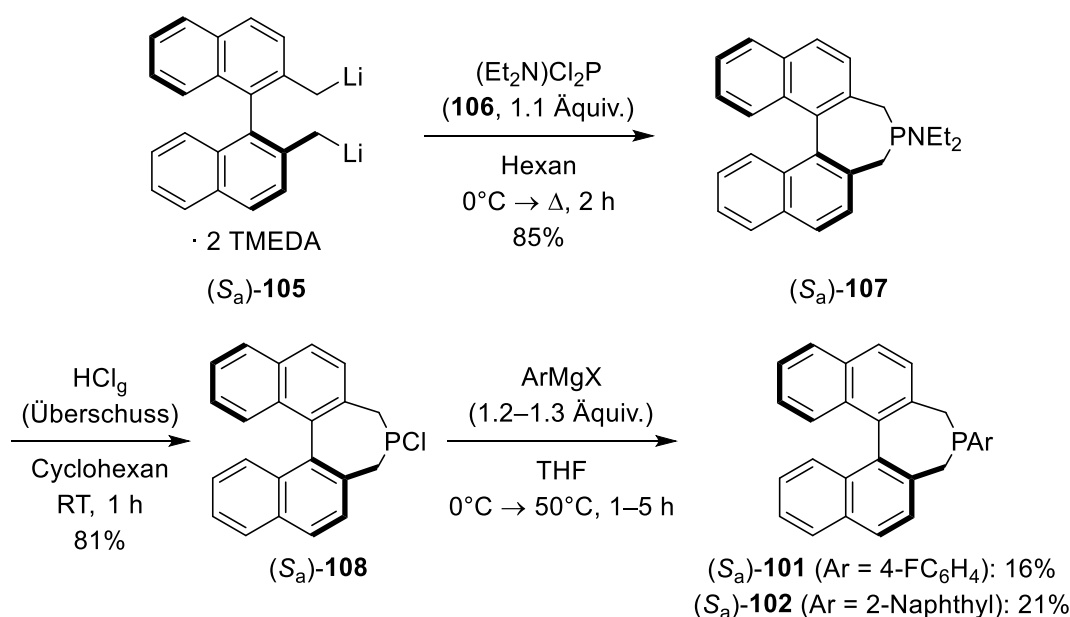
^[146] S. Enthaler, G. Erre, K. Junge, J. Holz, A. Börner, E. Alberico, I. Nieddu, S. Gladiali, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 568–577.

^[147] Die Synthese und Anwendung der Phosphepine (S_a)-**101** und (S_a)-**102** erfolgte in Zusammenarbeit mit FRANZ-LUCAS HAUT (Freie Universität Berlin) im Rahmen eines Forschungspraktikums im Arbeitskreis OESTREICH.

^[148] K. Junge, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 91–96.

^[149] Sowohl (S_a)-**107** und (S_a)-**108** als auch die Phosphepine (S_a)-**101** und (S_a)-**102** wurden mit leichten Verunreinigungen erhalten, die durch teilweise Hydrolyse oder Oxidation

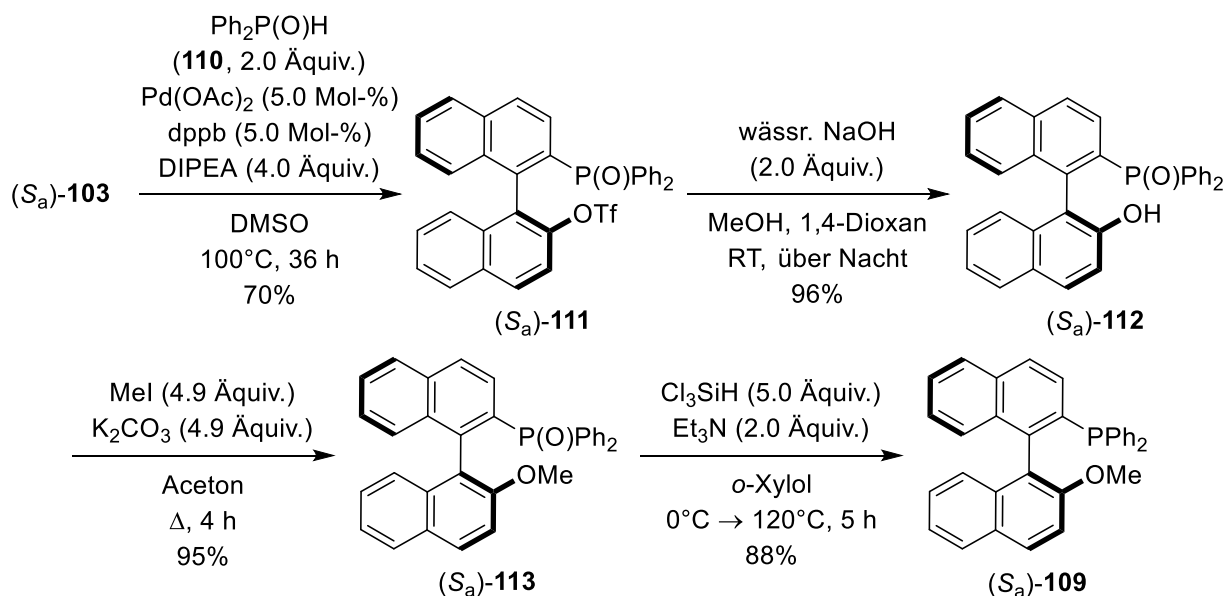
des Chloridsubstituenten am Phosphoratom mit den entsprechenden Aryl-GRIGNARD-Reagenzien. Das 4-fluorphenylsubstituierte Phosphepin (*S_a*)-**101** [(*S_a*)-**108** → (*S_a*)-**101**] wurde dabei in leicht geringerer Ausbeute von 16% im Vergleich zu 21% für (*S_a*)-**102** [(*S_a*)-**108** → (*S_a*)-**102**] isoliert. In beiden Fällen sind in der Literatur^[135b] weitaus höhere Ausbeuten für diese Phosphepine beschrieben. Zurückgeführt werden kann das eventuell auf die schwierige säulenchromatografische Aufreinigung der Produkte, die oftmals Mischungen mit dem entsprechenden Phosphinoxid liefert. Die Aufreinigung unter inerten Bedingungen wäre eine Alternative, die allerdings im Zuge der hier vorliegenden Arbeit nicht verfolgt wurde.



Schema 4.3: Synthese der Phosphepine (*S_a*)-**101** und (*S_a*)-**102**.

Zur Darstellung von (*S_a*)-**109**^[138] als Vertreter der von HAYASHI vorgestellten monodentaten Phosphine wurde auf das bereits beschriebene, bistriflierte Binaphthylderivat (*S_a*)-**103** zurückgegriffen. Dieses wurde unter Palladiumkatalyse mit Diphenylphosphinoxid (**110**) umgesetzt [Schema 4.4, (*S_a*)-**103** → (*S_a*)-**111**], welche das Monotriflat (*S_a*)-**111** in moderater Ausbeute lieferte. Dagegen verliefen die folgende basische Hydrolyse zum Naphtholderivat (*S_a*)-**112** [(*S_a*)-**111** → (*S_a*)-**112**] sowie die sich anschließende Methylierung zum Phosphinoxid (*S_a*)-**113** [(*S_a*)-**112** → (*S_a*)-**113**] nahezu quantitativ. Im letzten Schritt wurde durch Reduktion mit Trichlorsilan in Gegenwart von Triethylamin das gewünschte Phosphin (*S_a*)-**109** erhalten [(*S_a*)-**113** → (*S_a*)-**109**].

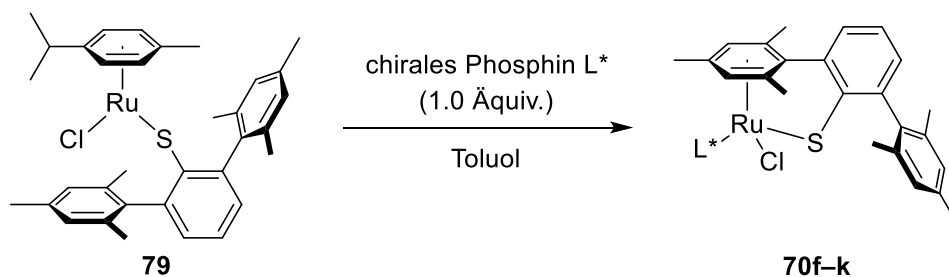
zustandekommen könnten. Eine Aufreinigung durch Flashchromatographie erfolgte auf der Stufe der luftstabilen Rutheniumchloridkomplexe (siehe unten).



Schema 4.4: Synthese des Phosphins $(S_a)\text{-109}$.

4.2 Darstellung und Eigenschaften chiraler Ruthenium(II)-Komplexe

Die Darstellung der chiralen Ruthenium(II)-Chloridkomplexe **70f–k** sollte analog zur Synthese etablierter Rutheniumchloride ausgehend von *in-situ*-dargestelltem^[72,86] oder isoliertem Rutheniumkomplex **79**^[40] erfolgen. Dieser wurde mit den synthetisierten Liganden in Toluol umgesetzt (Tabelle 4.1). Unter Verwendung des phosphorstereogenen Phosphins $(^P\text{S})\text{-93}$ wurde das Rutheniumchlorid $(S_a, ^{Ru}\text{RS})\text{-70f}$ in 45% Ausbeute ohne Bevorzugung eines Diastereomers erhalten (Eintrag 1). Im Falle der Phosphepinliganden variierten die Ausbeuten der Chloride $(S_a, ^{Ru}\text{RS})\text{-70g–j}$ zwischen 27 und 71% (Einträge 2–5). Grund hierfür kann die unterschiedliche Reaktionszeit und -temperatur sein. Während die Koordination des Phosphinliganden relativ einfach gelingt, liegt der entscheidende Schritt in der Substitution des Cumolliganden. Damit lässt sich beispielsweise für das sterisch anspruchsvollere, *tert*-butylsubstituierte Derivat $(S_a)\text{-100}$ die niedrigere Ausbeute erklären (Eintrag 3); eine höhere Temperatur könnte in diesem Fall einen höheren Umsatz zum gewünschten Komplex nach sich ziehen. Allerdings konnte auch bei einer Reaktionszeit von 44 h bei Verwendung von $(S_a)\text{-102}$ nur eine moderate Ausbeute erzielt werden (Eintrag 5). Für alle Phosphepinkomplexe $(S_a, ^{Ru}\text{RS})\text{-70g–j}$ wurden etwa ähnliche Diastereomerenverhältnisse erhalten.

Tabelle 4.1: Synthese chiraler Ruthenium(II)-Chloridkomplexe.^a

Eintrag	L*	T [°C]	Zeit	Ru(II)-Chlorid	Ausbeute ^b	d.r. ^c
1	(^P S)- 93	65°C	24 h	(^P R, ^{Ru} RS)- 70f	45%	52:48
2	(S _a)- 99	80°C	21 h	(S _a , ^{Ru} RS)- 70g	71%	82:18
3	(S _a)- 100	65°C	18 h	(S _a , ^{Ru} RS)- 70h	27%	65:35
4	(S _a)- 101	70°C	18 h	(S _a , ^{Ru} RS)- 70i	45%	80:20
5	(S _a)- 102	70°C → 90°C	44 h	(S _a , ^{Ru} RS)- 70j	48%	78:22
6 ^d	(S _a)- 109	65°C	24 h	(S _a , ^{Ru} RS)- 70k	—	—

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 5 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Isolierte Ausbeute nach Flashchromatografie an Kieselgel. ^c Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. ^d Mit 2.0 Äquivalenten des Phosphins durchgeführt.

Im Gegensatz zu den Phosphinen ohne zusätzliche LEWIS-basische funktionelle Gruppe wurde der Chloridkomplex (S_a,^{Ru}RS)-**70k** mit (S_a)-**109** als Ligand nicht gebildet (Eintrag 6). Bisher ungeklärt ist, ob der sterische Anspruch des Phosphins (S_a)-**109** oder das Sauerstoffatom der Etherfunktion möglicherweise für das Fehlschlagen der Reaktion verantwortlich ist.

Insbesondere die Eigenschaften der durch Koordination von Phosphepinliganden entstandenen Rutheniumchloridkomplexe wurden anschließend näher untersucht. Die Molekülstruktur des Komplexes (S_a,^{Ru}R)-**70g** wurde durch röntgenografische Analyse gesichert werden (Abbildung 4.2).

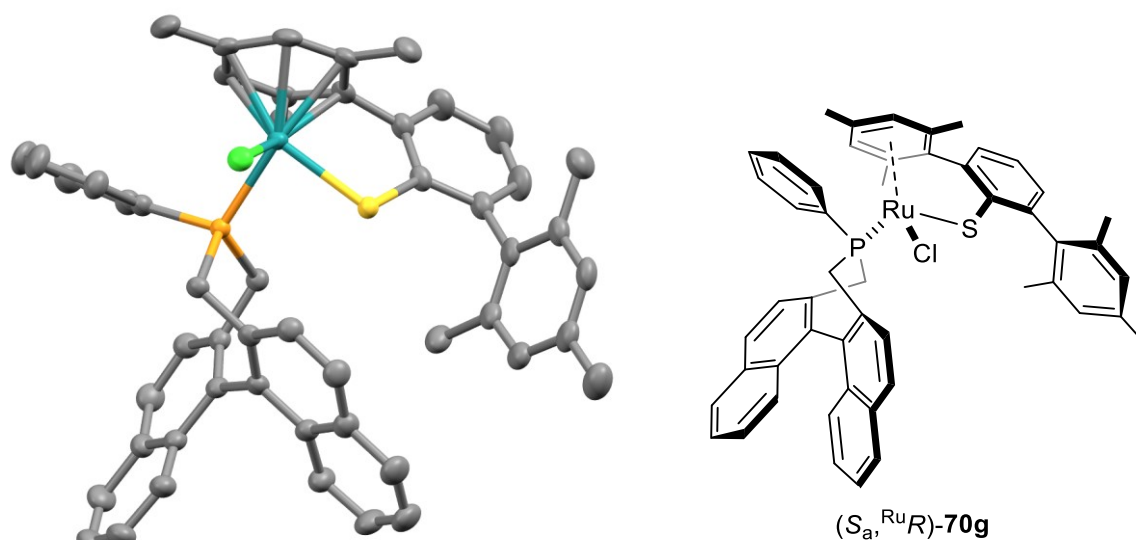


Abbildung 4.2: Molekülstruktur des Hauptmengendiastereomers $(S_a, RuR)\text{-70g}$. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Eine NMR-spektroskopische Analyse der kristallisierten Probe ergab außerdem, dass ausschließlich das am Rutheniumzentrum *R*-konfigurierte Isomer von $(S_a, RuR)\text{-70g}$ erhalten wurde (Abbildung 4.3, oben). Eine erneute Vermessung der gelösten Probe nach 26 h zeigte die anteilige Isomerisierung zum vormaligen Verhältnis von 82:18 an (Abbildung 4.3, unten).^[150] Diese Analyse zeigt die Möglichkeit zur Umwandlung der Isomere ineinander bis hin zur Gleichgewichtseinstellung erreicht ist.

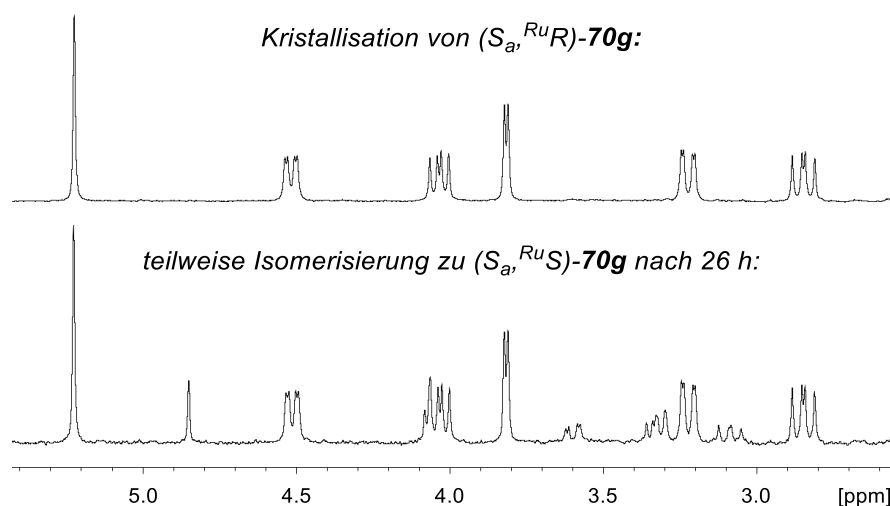


Abbildung 4.3: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6) einer kristallisierten Probe von $(S_a, RuR)\text{-70g}$ (oben) und Vermessung derselben Probe nach 26 h (unten).

^[150] Lösungsmittelabhängige Diastereomerenverhältnisse wurden auch für ähnliche Komplexe gefunden. Siehe Lit. 92.

Auch ein $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-NMR-Spektrum der diastereomeren Komplexe $(S_a, ^{Ru}RS)$ -**70h** unterstützt diesen Befund. Im Spektrum ist ein dynamischer chemischer Austausch von $(S_a, ^{Ru}S)$ - und $(S_a, ^{Ru}R)$ -konfiguriertem Komplex zu erkennen. Besonders deutlich wird das am Austausch von diastereotopen Protonen der jeweiligen Methyleneinheiten des Phosphepinrings (Abbildung 4.4).

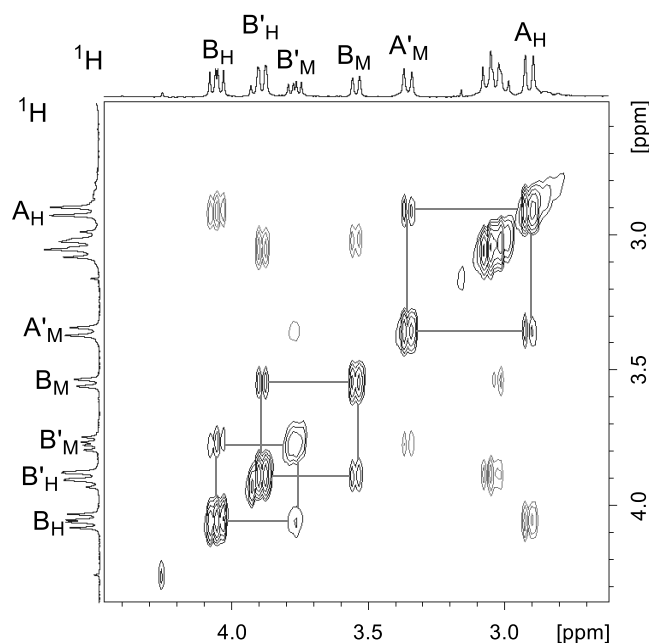
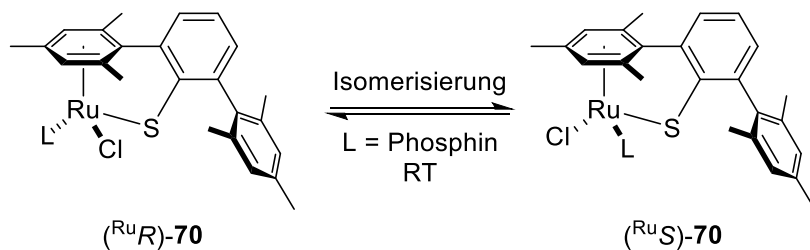


Abbildung 4.4: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Spektrum (500/500 MHz, CD_2Cl_2) von $(S_a, ^{Ru}RS)$ -**70h**. Gekennzeichnet sind die Protonen A und B der Methyleneinheiten PCH_2 und PCH_2' des Haupt- (H) bzw. Mindermengendiastereomers (M).

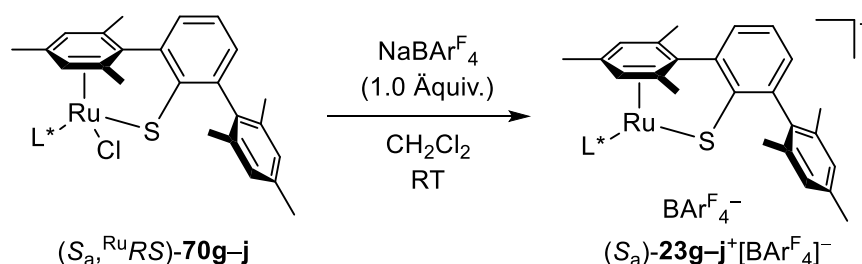
Ob jedoch der Mechanismus der Isomerisierung (Gleichung 4.1) über Dissoziation des Phosphin- oder Chloridliganden verläuft, ist bisher nicht geklärt. Die konfigurative Instabilität am Rutheniumzentrum ist von untergeordneter Bedeutung, da im nächsten Schritt zur Synthese der kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe die Abstraktion des Chloridliganden mit $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$ erfolgt.



Gleichung 4.1: Konfigurative Instabilität am Rutheniumzentrum von **70**.

Diese Reaktion führte für die Rutheniumchloridkomplexe (S_a ,^{Ru}*RS*)-**70g-j**^[151] zur Bildung der kationischen Verbindungen (S_a)-**23g-j**⁺[BAR^{F_4}]⁻ (Tabelle 4.2). Während im Falle von (S_a)-**23g**⁺[BAR^{F_4}]⁻ eine relativ hohe Ausbeute von 70% erzielt wurde (Eintrag 1), wurde der kationische Komplex (S_a)-**23h**⁺[BAR^{F_4}]⁻ nicht isoliert, jedoch NMR-spektroskopisch voller Umsatz des entsprechenden Chlorids (S_a ,^{Ru}*RS*)-**70h** festgestellt (Eintrag 2). Die Verwendung von (S_a ,^{Ru}*RS*)-**70i** führte überraschenderweise zu einem braunen Feststoff (Eintrag 3), während für alle anderen kationischen Komplexe die übliche grün-blaue Färbung erhalten wurde. Ebenso konnte die Struktur von (S_a)-**23i**⁺[BAR^{F_4}]⁻ durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht vollständig belegt werden, eine Dimerisierung scheint anhand der spektroskopischen Daten jedoch unwahrscheinlich (siehe Experimenteller Teil). Jedoch zeigte der Komplex Aktivität in der 1,4-Hydrosilylierung von Pyridinderivaten (siehe Kapitel 5.1). Abschließend wurde (S_a ,^{Ru}*RS*)-**70j** den Reaktionsbedingungen unterworfen. Der entsprechende kationische Komplex (S_a)-**23j**⁺[BAR^{F_4}]⁻ wurde in moderater Ausbeute von 53% erhalten (Eintrag 4).

Tabelle 4.2: Synthese chiraler, kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe.^a



Eintrag	Ru(II)-Chlorid	Zeit	Ru(II)-Thiolatkomplex	Ausbeute ^b
1	(S_a , ^{Ru} <i>RS</i>)- 70g	1.5 h	(S_a)- 23g ⁺ [BAR^{F_4}] ⁻	70%
2	(S_a , ^{Ru} <i>RS</i>)- 70h	0.5 h	(S_a)- 23h ⁺ [BAR^{F_4}] ⁻	quant. ^c
3 ^d	(S_a , ^{Ru} <i>RS</i>)- 70i	2 h	(S_a)- 23i ⁺ [BAR^{F_4}] ⁻	52%
4	(S_a , ^{Ru} <i>RS</i>)- 70j	2 h	(S_a)- 23j ⁺ [BAR^{F_4}] ⁻	53%

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Isolierte Ausbeute nach Flashchromatografie an Kieselgel. ^c NMR-Spektroskopisch ermittelter Umsatz. ^d Die Struktur von (S_a)-**23i**⁺[BAR^{F_4}]⁻ konnte nicht vollständig gesichert werden (siehe Experimenteller Teil).

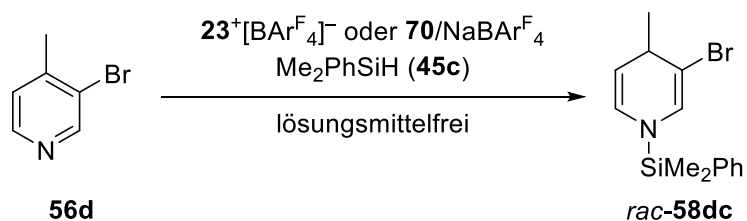
^[151] Der Chloridkomplex (S_a ,^{Ru}*RS*)-**23f** wurde nicht in der Chloridabstraktion verwendet, da bereits der *in-situ*-erzeugte Komplex (^P*R*)-**23f**⁺[BAR^{F_4}]⁻ nicht zu Enantiomerenüberschüssen in der Hydrosilylierung von Ketiminen führte (siehe Kapitel 5.2). Daher wurde auf die Isolierung des kationischen Komplexes verzichtet.

5 ANWENDUNG CHIRALER RUTHENIUM(II)-THIOLATKOMPLEXE IN DER KATALYSE

5.1 Hydrosilylierung von Pyridinderivaten

Die dargestellten chiralen Rutheniumkomplexe wurden zunächst in der Hydrosilylierung von Pyridinderivaten angewendet. Als Testsubstrat wurde dabei der prochirale Heterocyclus **56d** ausgewählt.^[152] Die mit unterschiedlichen Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse unter Verwendung des Hydrosilans **45c** sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass die *in-situ*-Erzeugung des Katalysators (^P*R*)-**23f**⁺[BAr^F₄][−] aus dem Chlorid (^P*R*,^{Ru}*RS*)-**70f** zwar erfolgreich war und das gewünschte Produkt **58dc** gebildet wurde (Eintrag 1). Allerdings wurde keines der Enantiomere bevorzugt erhalten. Dasselbe Ergebnis lieferte auch das Rutheniumchlorid (*S*_a,^{Ru}*RS*)-**70g** (Eintrag 2). Um auszuschließen, dass während der Katalysatorerzeugung entstehendes Natriumchlorid zu Einbußen in den Enantiomerenüberschüssen führte, wurde auch der isolierte Katalysator (*S*_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−] eingesetzt. Das Produkt **58dc** wurde erneut racemisch gebildet (Eintrag 3). Eine Variation der Mengen eingesetzter Startmaterialien blieb ohne Einfluss: ein geringer Überschuss sowie die Verwendung von 10 Äquivalenten des Hydrosilans **45c** verbesserten die Selektivität nicht (Einträge 4 und 5). Umgekehrt wurde mit einem Überschuss von **56d** das Produkt **58dc** gar nicht gebildet (Eintrag 6). Darüber hinaus war die Verringerung der Reaktionstemperatur (Eintrag 7) erfolglos. Schließlich ergab sich unter Verwendung der übrigen chiralen Katalysatoren (*S*_a)-**23h–j**⁺[BAr^F₄][−] mit Phosphepinliganden kein Enantiomerenüberschuss des Produktes **58dc** (Einträge 8–10).

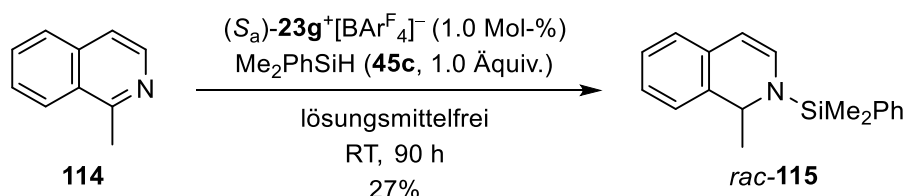
^[152] Das Substrat **56d** wurde mit einem ähnlichen chiralen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex bereits mit 11% ee hydrosilyliert. Allerdings gilt dieser Enantiomerenüberschuss als nicht gesichert: S. Wübbolt, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2017**.

Tabelle 5.1: Anwendung der chiralen Komplexe in der Hydrosilylierung von **56d**.^a

Eintrag	Katalysatorsystem	56d	45c	Temperatur	Zeit	ee ^b
1 ^c	(^P R, ^{Ru} RS)- 70f / NaBARF ₄ (2.0 Mol-%)	1.0 Äquiv.	1.0 Äquiv.	RT	23 h	0%
2	(S _a , ^{Ru} RS)- 70g / NaBARF ₄ (1.0 Mol-%)	1.0 Äquiv.	1.0 Äquiv.	RT	43 h	0%
3	(S _a)- 23g ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	1.0 Äquiv.	1.0 Äquiv.	RT	14 h	0%
4	(S _a)- 23g ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	1.0 Äquiv.	1.5 Äquiv.	RT	14 h	0%
5	(S _a)- 23g ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	1.0 Äquiv.	10 Äquiv.	RT	14 h	0%
6	(S _a)- 23g ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	10 Äquiv.	1.0 Äquiv.	RT	14 h	— ^d
7	(S _a)- 23g ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	1.0 Äquiv.	1.0 Äquiv.	-5°C → 13°C	15 h	0%
8	(S _a)- 23h ⁺ [BARF ₄] ⁻ (2.5 Mol-%)	1.0 Äquiv.	1.0 Äquiv.	RT	23 h	0%
9	(S _a)- 23i ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	1.0 Äquiv.	1.0 Äquiv.	RT	24 h	0%
10	(S _a)- 23j ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	1.0 Äquiv.	1.0 Äquiv.	RT	22 h	0%

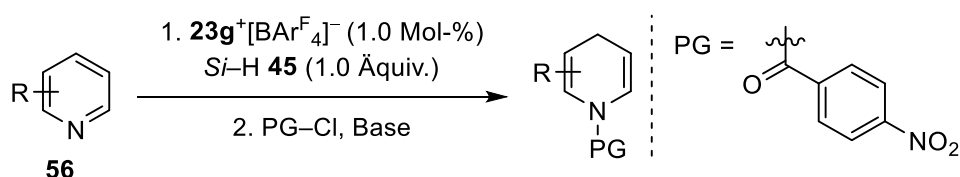
^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 4 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. ^c Durchgeführt in Benzol als Lösungsmittel. ^d Kein Produkt erhalten.

Auch die Hydrosilylierung des Isochinolins **114** als weiteres, prochirales Substrat mit **45c** lieferte keine reproduzierbaren Enantiomerenüberschüsse. Das Produkt **115** wurde unter Verwendung von (S_a)-**23g**⁺[BARF₄]⁻ als racemisches Gemisch isoliert (Gleichung 5.1).



Gleichung 5.1: Hydrosilylierung von **114** zu *rac*-**115**.

Die hauptsächliche Schwierigkeit der gezeigten Transformationen besteht in der raschen Zersetzung der Dihydropyridinprodukte durch Luftsauerstoff und Wasser. Das Dihydropyridin **58dc** konnte nur ein einziges Mal unter Verwendung der in Eintrag 1 (Tabelle 5.1) beschriebenen Bedingungen vergleichsweise rein in 55% Ausbeute isoliert werden. In den anderen Fällen konnte eine Ausbeute aufgrund erheblicher Mengen Disiloxans und Rückbildung des Eduktes **56d** nicht bestimmt werden. Außerdem gestaltete sich die Analyse der beiden Enantiomere durch die Zersetzung des Dihydropyridins **58dc** schwierig. Ebenso verhielt es sich mit *rac*-**115**. Alternativ wäre eine Überführung der erhaltenen Produkte in geschützte Dihydropyridine denkbar (Schema 5.1), wie es CHANG für *N*-silylierte Tetrahydropyridine zeigte.^[80b] Im Arbeitskreis unternommene Versuche führten jedoch nicht zum Erfolg,^[152] sodass auf weiterführende Untersuchungen verzichtet wurde.



Schema 5.1: Mögliche Überführung *in-situ*-gebildeter Produkte in stabile, *N*-geschützte Dihydropyridine.

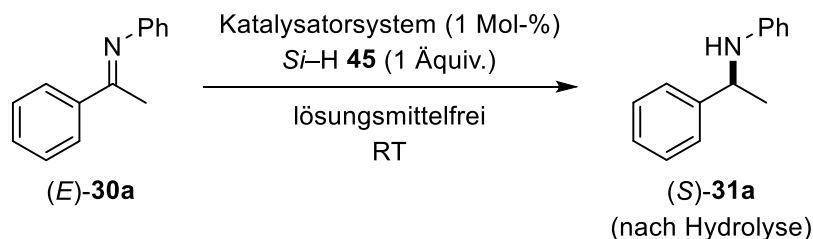
5.2 Reduktion von Ketiminen und Ketonen

Nachdem sich Dihydropyridine insbesondere aufgrund ihrer geringen Stabilität als ungeeignet herausgestellt hatten (Kapitel 5.1), sollte anhand der etablierten Reduktion von C=X-Bindungen (X = NR, O)^[153] für ausgewählte Vertreter der dargestellten chiralen Katalysatoren deren Fähigkeit zur Enantioinduktion untersucht werden. Dazu wurde das

^[153] Zur enantioselektiven Reduktion von Iminen siehe: a) L. Xu, X. Wu, J. Xiao, in *Science of Synthesis* (Hrsg.: G. A. Molander), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 251–309. Ketonreduktionen sind zusammengefasst in: b) M. Zaidlewicz, M. M. Pakulski in *Science of Synthesis* (Hrsg.: G. A. Molander), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 59–31.

Ketimin (*E*)-**30a** unter Verwendung von Dimethylphenylsilan (**45c**) mit dem *in-situ*-erzeugten Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (*P**R*)-**23f**⁺[BAr^F₄][−] umgesetzt (Tabelle 5.2, Eintrag 1).

Tabelle 5.2: Reduktion des Ketimins (*E*)-**30a**.^a



Eintrag	Katalysatorsystem	Si-H	Zeit	Ausbeute ^b	ee ^c
1	(<i>P</i> <i>R</i> , ^{Ru} <i>RS</i>)- 70f / NaBAr ^F ₄	Me ₂ PhSiH (45c)	22 h	20%	0%
2	(<i>S</i> _a , ^{Ru} <i>RS</i>)- 70h / NaBAr ^F ₄	Me ₂ PhSiH (45c)	22 h	79%	50%
3	(<i>S</i> _a , ^{Ru} <i>RS</i>)- 70g / NaBAr ^F ₄	Me ₂ PhSiH (45c)	22 h	quant.	53%
4	(<i>S</i> _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] [−]	Me ₂ PhSiH (45c)	0.5 h	48%	54%
5	(<i>S</i> _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] [−]	Me ₂ PhSiH (45c)	1 h	61%	53%
6	(<i>S</i> _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] [−]	Me ₂ PhSiH (45c)	3 h	96%	54%
7	(<i>S</i> _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] [−]	Et ₃ SiH (45a)	3 h	61%	54%
8	(<i>S</i> _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] [−]	EtMe ₂ SiH (45b)	3 h	71%	55%
9	(<i>S</i> _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] [−]	MePh ₂ SiH (45d)	3 h	93%	53%
10	(<i>S</i> _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] [−]	Ph ₃ SiH (45e)	3 h	35%	36%
11	(<i>S</i> _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] [−]	PhSiH ₃	3 h	quant.	<5% ^d

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 7 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Isolierte Ausbeute nach Flashchromatografie an Kieselgel. ^c Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. ^d (*R*)-**31a** wurde als Hauptmengenenantomer erhalten.

Nach Hydrolyse wurde das entsprechende Amin **31a** isoliert, allerdings in niedriger Ausbeute und als Racemat. Ein weitaus besseres Ergebnis von 50% ee des Produkts lieferte der Rutheniumkomplex (*S*_a,^{Ru}*RS*)-**70h** mit einem *tert*-Butylsubstituenten am Phosphepinliganden in Verbindung mit NaBAr^F₄ (Eintrag 2). Bei Verwendung von (*S*_a,^{Ru}*RS*)-**70g** wurde das Amin (*S*)-**31a** sogar nahezu quantitativ und mit einem

Enantiomerenüberschuss von 53% erhalten (Eintrag 3). Eine ähnliche Selektivität wurde in der Umsetzung mit dem isolierten, kationischen Komplex $(S_a)\text{-23g}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ erreicht (Eintrag 4). Aufgrund der Konstanz des Enantiomerenüberschusses bei Verwendung *in-situ*-gebildeter oder vorgebildeter Katalysatoren wurde auf eine Isolierung von $(^PR)\text{-23f}^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$, der bei *in-situ*-Erzeugung nur eine racemische Produktbildung bewirkt hatte, verzichtet. Darüber hinaus lässt sich durch diese Ergebnisse ausschließen, dass durch Chlorid- oder Phosphintransfer erhaltene Komplexe wie **116**⁺ oder **117**⁺ (Abbildung 5.1) an der Reduktion

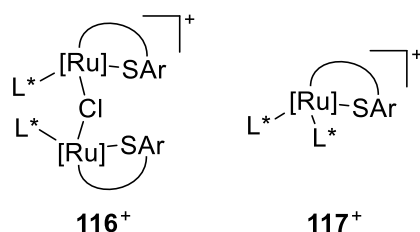


Abbildung 5.1: **116**⁺ und **117**⁺ als mögliche, interferierende Intermediate.

des Ketimins beteiligt sind. Solche Komplexe wurden im Falle der Chloride **70c** mit Triphenylphosphin und **70d** mit Tris(4-fluorphenyl)phosphin als Liganden im Zuge der Chloridabstraktion erhalten.^[108] Während der *in-situ*-Erzeugung von $(S_a, ^{Ru}RS)\text{-70g}$ wurden analoge Komplexe entweder nicht gebildet oder sie sind katalytisch inaktiv. Außerdem stellte sich

die Selektivität als vom Umsatz unabhängig heraus: nach 0.5 h und 1 h wurde das Hydrolyseprodukt $(S)\text{-31a}$ zwar mit geringen Ausbeuten von 48% bzw. 61%, aber ähnlichen Enantiomerenüberschüssen erhalten (Tabelle 5.2, Einträge 4 und 5). Neben dem silylierten Amin **118** wurden beträchtliche Mengen des Enamins **119** NMR-spektroskopisch im Rohprodukt detektiert (Abbildung 5.2, links und Mitte), als die Reaktion nach 0.5 h abgebrochen wurde.

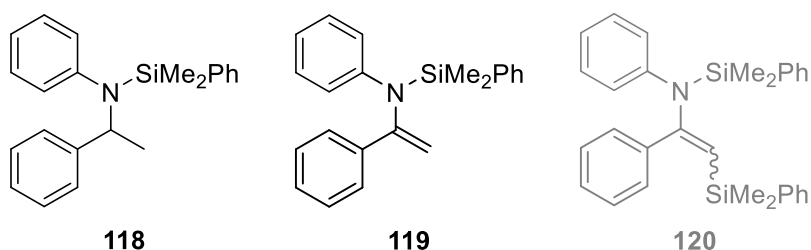
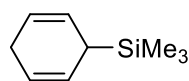


Abbildung 5.2: Beobachtetes Amin **118** und Enamin **119** (links und Mitte) sowie nicht erhaltenes, disilyliertes Produkt **120** (rechts).

Dagegen wurde **119** bei einer längeren Reaktionszeit von 3 h nahezu vollständig zu **118** umgesetzt und dieses durch wässrige Aufarbeitung in $(S)\text{-31a}$ überführt (Tabelle 5.2, Eintrag 6). Das durch eine zweifache dehydrierende Kupplung mit achiralen Katalysatoren in vorherigen Arbeiten beschriebene Enamin **120**^[72] (Abbildung 5.2, rechts) wurde in keiner der Reaktionen beobachtet. Schließlich wurde der Einfluss des Reduktionsmittels untersucht. Das Substitutionsmuster am Siliciumatom wirkte sich kaum auf die Enantioselektivität aus: Triethylsilan (**45a**), Ethyldimethylsilan (**45b**) sowie Methyl-diphenylsilan (**45d**) reagierten

Transferhydrosilylierung:

**121**64% von (S)-**31a**
nach 5 h, 53% ee

Transferhydrierung:

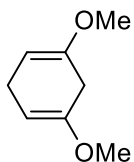
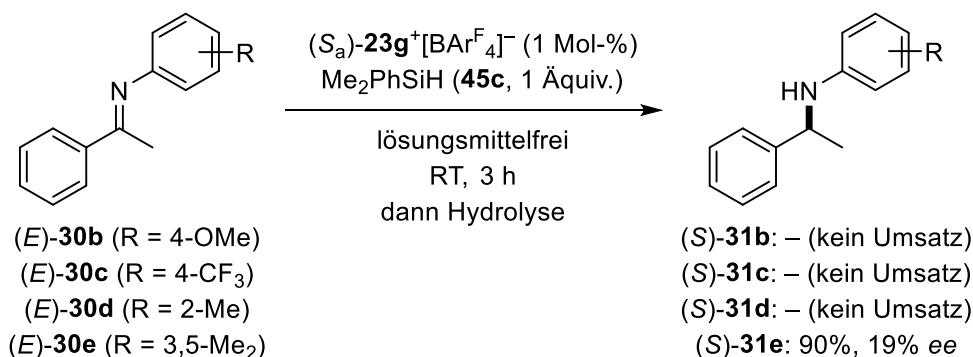
**122**86% von (S)-**31a**
nach 5 h, 47% ee

Abbildung 5.3: Surrogate **121** und **122** für die Reduktion von (E)-**30a**.

ähnlich wie Dimethylphenylsilan (**45c**, Tabelle 5.2, Einträge 7–9). Allerdings konnte eine hohe Ausbeute nur mit **45c** erreicht werden. Mit Triphenylsilan (**45e**) brachen sowohl Ausbeute als auch Selektivität ein (Eintrag 10). Phenylsilan erzeugte bei hoher Reaktivität kaum eine Enantioinduktion (Eintrag 11). Dagegen zeigte sich das Surrogat **121**^[154] (Abbildung 5.3, links)

als ähnlich selektiv wie die erwähnten Hydrosilane. Neben der Transferhydrosilylierung gelang auch eine Transferhydrierung unter Verwendung von **122**^[155] mit dem chiralen Rutheniumkatalysator (*S_a*)-**23g**⁺[BAR^F₄][−] (Abbildung 5.3, rechts).^[156] Dabei wurde bei guter Ausbeute von 86% ein Enantiomerenüberschuss von 47% erzielt. Anstrengungen, die Enantiomerenüberschüsse in der Hydrosilylierung durch einen höheren sterischen Anspruch des Ketamins zu verbessern, schlugen fehl. Aus den unterschiedlich geschützten, acetophenonabgeleiteten Ketaminen (E)-**30b–d** wurde keines der gewünschten Produkte **31b–d** gebildet (Schema 5.2). Im Falle von (E)-**30e** wurde das Amin (S)-**31e** zwar in guter Ausbeute isoliert, aber ein geringerer Enantiomerenüberschuss von 19% festgestellt.



Schema 5.2: Versuche zur Erweiterung der Substratbreite für die Hydrosilylierung von Ketaminen.

^[154] Das Surrogat **121** wurde in der Gruppe um OESTREICH entwickelt: a) A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12121–12124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11905–11907; b) S. Keeß, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, 34, 790–799. Für eine Zusammenfassung der Surrogatchemie unter Verwendung von Cyclohexa-1,4-dienen siehe: c) S. Keeß, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 4688–4695.

^[155] Die Idee basiert auf der Anwendung von Cyclohexa-1,4-dienen als Wasserstoffsurogat unter Verwendung von B(C₆F₅)₃ als Katalysator: a) I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 1988–1991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1965–1968; b) I. Chatterjee, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 12326–12330; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12158–12162.

^[156] Zur Transferhydrierung insbesondere von Ketaminen mit **122** und **23**⁺[BAR^F₄][−] siehe Lit. 43.

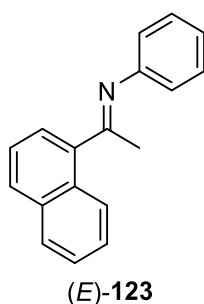
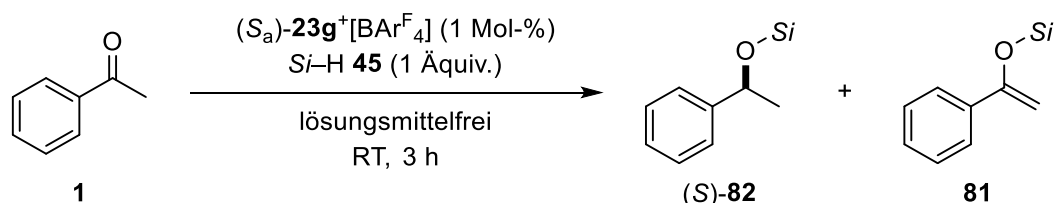


Abbildung 5.4: Struktur des Ketimins (E)-123.

Analog wurde das Ketimin (E)-123 (Abbildung 5.4) unter denselben Reaktionsbedingungen umgesetzt. In diesem Fall war keinerlei Umsatz zum entsprechenden Amin zu beobachten. Aufgrund der eingeschränkten Anwendbarkeit der Hydrosilylierung prochiraler Imine wurde anschließend die C=O-Reduktion von Acetophenon (**1**) untersucht (Tabelle 5.3). Unter Verwendung des Katalysators (S_a)-23g⁺[BAR^F₄]⁻ wurde mit Dimethylphenylsilan (**45c**) für den Silylether (S)-82c bei sehr guter Ausbeute ein Enantiomerenüberschuss von 65% erzielt (Tabelle 5.3, Eintrag 1). Der Silylenolether **81c**, der in vorherigen Umsetzungen hauptsächlich gebildet worden war,^[73] wurde bei dieser Reaktionsführung nicht erhalten. Allerdings wurde **81c** bei kürzeren Reaktionszeiten von 1 h oder 1.5 h der NMR-spektroskopisch nachgewiesen (Einträge 2 und 3), bei jedoch unveränderter Enantioselektivität für (S)-82c.

Tabelle 5.3: Reduktion von Acetophenon (**1**).^a



Eintrag	Si-H	Zeit	Silylether	Ausbeute ^b	ee ^c	(S)-82:81 ^{d,e}
1	Me ₂ PhSiH (45c)	22 h	(S)-82c	93%	65%	n.b.
2	Me ₂ PhSiH (45c)	1 h	(S)-82c	n.b.	66%	91:9
3	Me ₂ PhSiH (45c)	0.5 h	(S)-82c	n.b.	66%	68:32
4	Et ₃ SiH (45a)	22 h	(S)-82a	82%	51%	n.b.
5 ^f	MePh ₂ SiH (45d)	22 h	(S)-82d	82%	66%	n.b.

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 8 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Isolierte Ausbeute nach Flashchromatografie an Kieselgel. ^c Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. ^d Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. ^e n.b. = nicht bestimmt. ^f Erhalten in Mischung mit (MePh₂Si)₂O (12%).

Weitere Hydrosilane wie **45a** oder **45d** führten zu den entsprechenden Silylethern (S)-82a und (S)-82d in ebenso guten Ausbeuten (Einträge 4 und 5). Erneut war der Einfluss des Hydrosilans auf die Enantioselektivität unwesentlich; die Produkte wurden mit 66% bzw.

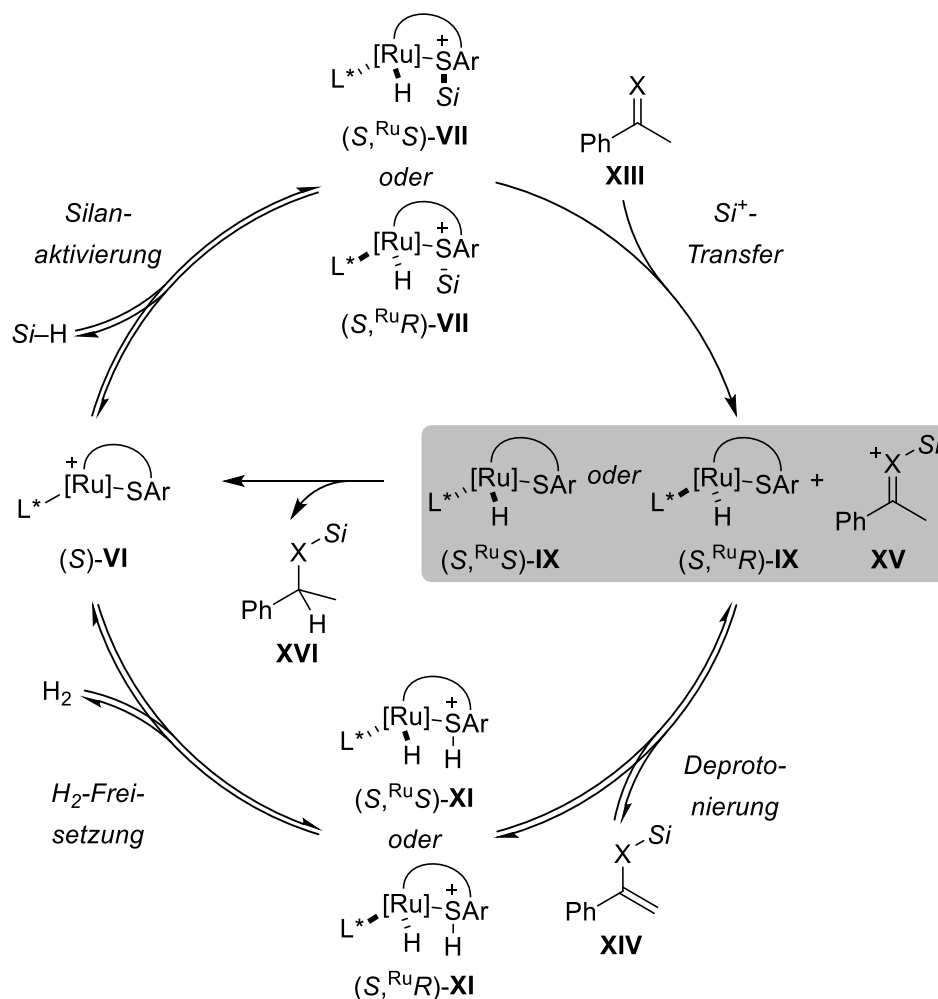
53% ee erhalten. Die entsprechenden Silylenolether **81a** und **81d** wurden in diesen Fällen nicht isoliert.

Im Hinblick auf die zuvor in der Gruppe um OESTREICH erhaltenen Ergebnisse bei der katalytischen Umsetzung enolisierbarer Ketimine und Ketone mit Hydrosilanen in Gegenwart der kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe **23**⁺[BAR^F₄]⁻ erscheinen die hohen Ausbeuten an Amin (S)-**31a** und Silylether (S)-**82** unerwartet. Für ähnliche, achirale Komplexe hatte sich in der Vergangenheit die dehydrierende N–Si-Kupplung für Ketimine als Hauptreaktionspfad gezeigt.^[72] Analog entstanden die Silylenolether in Abhängigkeit vom Hydrosilan als Hauptprodukte der Reaktion enolisierbarer Carbonylverbindungen.^[73]

Die angesprochenen Ergebnisse wurden jedoch nach kurzen Reaktionszeiten oder durch Versuchsaufbauten, die die Entfernung von Diwasserstoff als Gas erlaubten, erhalten.^[157] Im vorliegenden Fall wurden die hohen Ausbeuten des Amins (S)-**31a** und der Silylether (S)-**82** nach längeren Reaktionszeiten sowie in geschlossenen Gefäßen erlangt. Sowohl für das Ketimin (E)-**30a** als auch für das Keton **1** wurde zudem die zwischenzeitliche Bildung der Produkte einer dehydrierenden Kupplung, also N-Silylenamin **119** (siehe Abbildung 5.2) bzw. Silylenolether **81** (siehe Tabelle 5.3) nachgewiesen. Auf dieser Grundlage kann ein vorläufiger Mechanismus skizziert werden (Schema 5.3): Der bevorzugte Reaktionsweg beginnt mit der Hydrosilanaktivierung durch den kationischen Rutheniumthiolatkomplex **VI**, worauf sich das Hydrosilanaddukt **VII** bildet (**VI** → **VII**). Die positiv polarisierte Silyleinheit in **VII** wird anschließend auf das LEWIS-basische Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom des Startmaterials **XIII** übertragen. Dieser Schritt hat die Bildung des Silyliminium- bzw. Silylcarboxoniumions **XV** zur Folge (**VII** + **XIII** → **IX** + **XV**, grau hinterlegt). Die Ergebnisse, die bei kurzen Reaktionszeiten erhalten worden sind, lassen auf eine sich anschließende Deprotonierung von **XV** durch das basische Schwefelatom des Rutheniumhydrids **IX** schließen. Die C=C-Bindung in **XIV** wird zeitgleich mit dem Wasserstoffaddukt **XI** des kationischen Komplexes **VI** gebildet. Der Komplex **XI** befindet sich im Gleichgewicht mit freiem Diwasserstoffgas und dem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **VI**.^[40,43] Die Rückreaktion, also die Diwasserstoffaktivierung mit **VI**, resultiert schließlich in der Hydrierung der elektronenreichen C=C-Bindung in **XIV**, wofür in Analogie zur Silylierung eine zweistufige Sequenz wahrscheinlich ist. Diese beginnt mit einem Protonentransfer von **XI** auf **XIV** (**XI** +

^[157] Die Reaktionen in dieser Arbeit wurden in geschlossenen Gefäßen nach schneller Zugabe des Hydrosilans mittels einer Hamilton®-Spritze durchgeführt. Andernfalls wurde das Entweichen von Diwasserstoffgas vom Reaktionsgemisch festgestellt. In vorangegangenen Arbeiten wurden Reaktionen mit Acetophenon (**1**) üblicherweise nach 5 min gestoppt (Lit. 73), während solche mit Ketiminen in offenen Gefäßen durchgeführt wurden (Lit. 72).

XIV $\rightarrow$ **IX** + **XV**).^[158] Das Hydrid **IX** dient dann als Reduktionsmittel für **XV**, was zur irreversiblen Bildung des formal hydrosilylierten Produktes **XVI** führt.



Schema 5.3: Vorläufiger Katalysezyklus für die Hydrosilylierung von Ketiminen und Ketonen. X = NR, O.

Dieser beschriebene, stufenweise Reaktionspfad kann als eine Sequenz aus dehydrierender Kupplung und anschließender C=C-Hydrierung aufgefasst werden, die insgesamt zur Hydrosilylierung von C=N- und C=O-Bindungen führt. Diese beinhaltet sowohl kooperative Si-H- als auch H-H-Bindungsaktivierung. Allerdings wurden das *N*-silylierte Enamin bzw. der Silylenolether **XIV** in keinem der hier gezeigten Fälle ausschließlich erhalten. Daher könnte die direkte Hydrosilylierung ohne den Umweg der Diwasserstoffzeugung zur Bildung von **XVI** zumindest teilweise beitragen. Das reduzierte Produkt **XVI** würde dabei durch einen direkten Hydridübertrag von Rutheniumhydrid **IX** auf **XV** (grau hinterlegt in

^[158] Für die verwandte Iminhydrierung ist bestätigt, dass das Hydrid **IX** und das Iminiumion **XV** (X = NR) nicht getrennt vorliegen, sondern durch eine Wasserstoffbrücke verbunden sind (siehe Lit. 43). Ähnliches ist auch für **IX** und **XV** möglich. Zur Vereinfachung sind hier allerdings **IX** und **XV** als getrennt vorliegende Verbindungen dargestellt.

Schema 5.3) ohne den Umweg über **XIV** gebildet. Tatsächlich sind die für die Enantioselektivität entscheidenden Intermediate sowohl für die Hydrierung einer C=C-Doppelbindung als auch für die direkte Hydrosilylierung formal gleich. Es ist aber wahrscheinlich, dass sich der in der Hydridübertragung erzeugte Enantiomerenüberschuss für beide Pfade unterscheidet: Zwar ist bekannt, dass die Aktivierung von Hydrosilanen zur Bildung der Hydrosilanaddukte **VII** *syn*-spezifisch erfolgt. Allerdings werden mit einem chiralen (*S*-konfigurierten) Phosphin L^* diastereomere Komplexe ($S,^{Ru}R$)-**VII** sowie ($S,^{Ru}S$)-**VII** erhalten. Diese sollten sich sowohl in ihren *Bildungsraten* als auch in den *Reaktionsraten* zu den diastereomeren Hydridkomplexen ($S,^{Ru}R$)-**IX** und ($S,^{Ru}S$)-**IX** unterscheiden. Auf diesem Wege gebildete Rutheniumhydride **IX** sollten daher in ihrem Diastereomerenverhältnis verschieden sein von solchen, die durch Diwasserstoffaktivierung mit dem kationischen Rutheniumkomplex **VI** und anschließender Protonierung der Doppelbindung in **XIV** erhalten werden. Begründet werden kann diese Annahme mit einer im Vergleich zum Wasserstoffatom im Addukt **XI** sterisch erheblich anspruchsvolleren Silylgruppe in Hydrosilanaddukt **VII**. Daher ist eine bessere Stereodifferenzierung der diastereotopen Seiten und damit ein höheres Diastereomerenverhältnis anzunehmen. Der Beweis für diese Annahme steht allerdings aus, da zwar die Hydrosilanaddukte **VII** im Prinzip spektroskopiert werden können, das Wasserstoffaddukt **XI** sich aber bisher einer solchen Charakterisierung entzieht. Unabhängig von den exakten Werten wird das Diastereomerenverhältnis von ($S,^{Ru}R$)-**IX** und ($S,^{Ru}S$)-**IX** von deren Ursprung, also vom durchlaufenen Reaktionspfad bestimmt. Dieses Verhältnis prägt wiederum den Enantiomerenüberschuss des Produktes **XVI**. Eine Überlagerung der beiden Wege hätte also wahrscheinlich zeitabhängige Enantiomerenüberschüsse zur Folge, was hier nicht erhalten wurde.

Darüber hinaus erlaubt die Verwendung des chiralen Katalysators (S_a)-**23g**⁺[BAr^F_4][−] den Ausschluss von in ähnlichen Umsetzungen auftretenden Nebenreaktionen. Vom Umsatz abhängige Enantiomerenüberschüsse wurden von der Gruppe um OESTREICH in der Hydrosilylierung von Ketiminen mit einem chiralen, elektronenarmen Boran beobachtet und im Detail untersucht.^[159] Dabei wurde in der von (S_a)-**124** (Abbildung 5.5, links) katalysierten Transformation eine konkurrierende Deprotonierung des *N*-Silyliminiumions **XV** ($X = NR$) mit nicht reagiertem Startmaterial **XIII** beobachtet ($X = NR$, **XV** + **XIII** → **XIV** + **XXIII**, Gleichung 5.2). Das gebildete Ion **XXIII** kann nun ebenso als Hydridakzeptor dienen, wobei das entsprechende Amin **XXIV** mit unbekannter, im Vergleich zum hydrosilylierten Produkt **XVI** verschiedener Enantioselektivität entstünde (siehe unten). Die Enantioselektivität insgesamt würde damit durch die Reduktion der beiden Ionen **XV** und **XXIII** bestimmt.

^[159] J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537–17546.

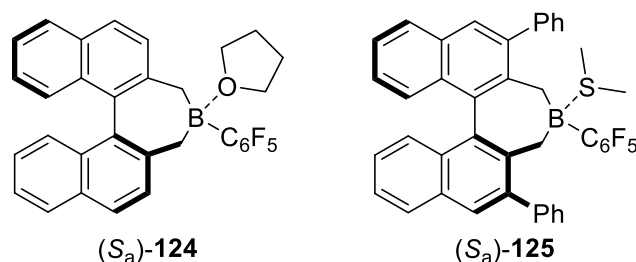
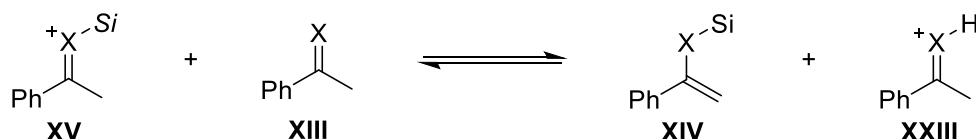


Abbildung 5.5: Chirale, elektronenarme Borane (S_a)-124 und (S_a)-125.

Da das Startmaterial **XIII** jedoch mit fortschreitender Reaktionszeit aufgebraucht wird, sinkt der Anteil an **XXIII** mit steigendem Umsatz. Demzufolge hängt bei Auftreten dieser Nebenreaktion der erhaltene Enantiomerenüberschuss von der Reaktionszeit ab. Auch in der verwandten Hydrosilylierung von Ketonen **XIII** (X = O) mit dem ähnlichen axial chiralen Boran (S_a)-125 (Abbildung 5.5, rechts) wurde dies zur Erklärung umsatzabhängiger Selektivitäten herangezogen.^[160]

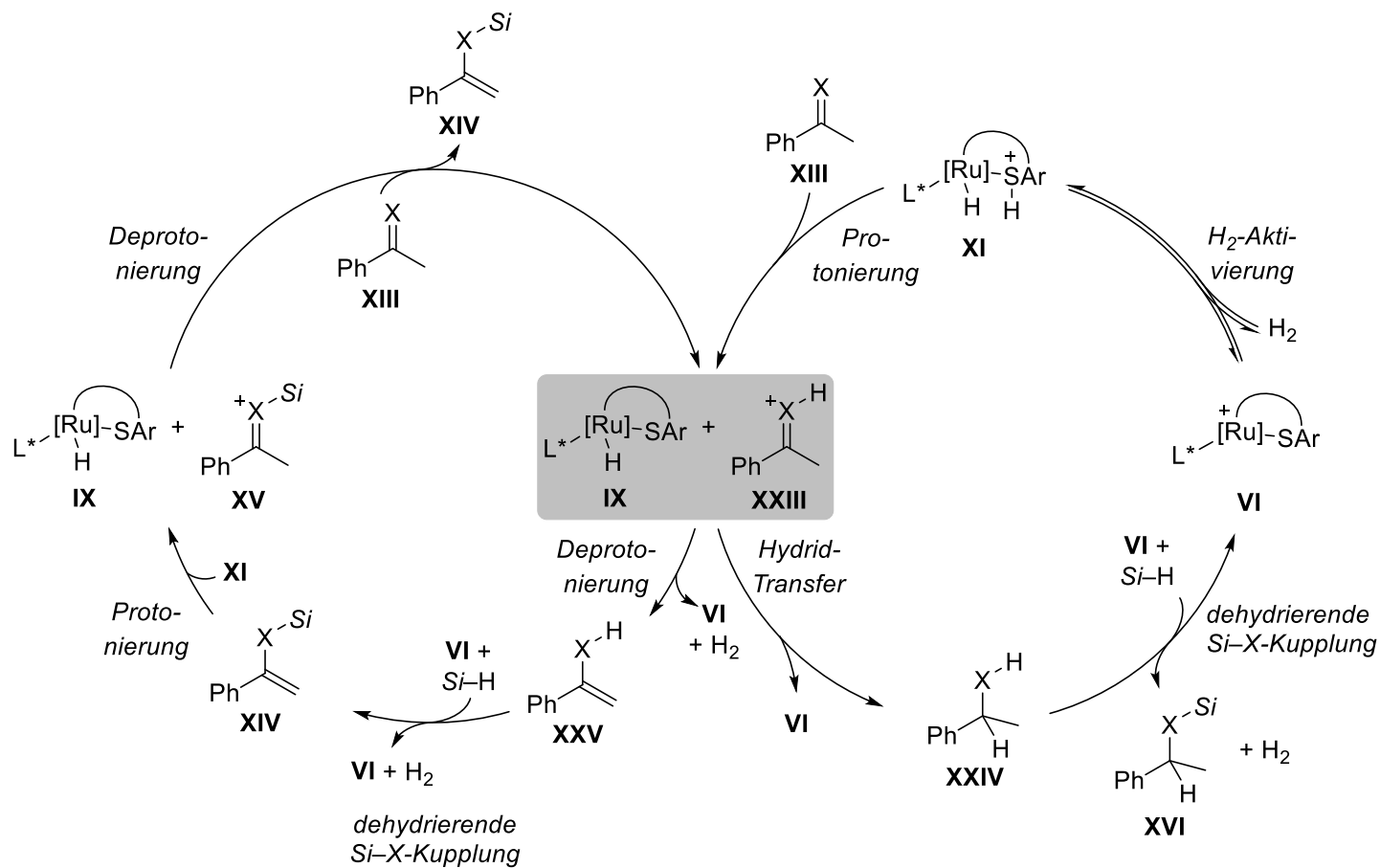


Gleichung 5.2: Im Zuge der katalytischen Hydrosilylierung mit (S_a)-124 (X = NR) oder (S_a)-125 (X = O) auftretende Nebenreaktion.

In der hier vorliegenden Rutheniumkatalyse wäre ein solches Szenario der Reaktion des silylierten Ions **XV** mit unreaktiertem Startmaterial **XIII** prinzipiell denkbar (**XV** + **XIII** → **XXIII**, Schema 5.4, oben links, im Uhrzeigersinn). Das entstandene Ion **XXIII** kann nun ebenso als Hydridakzeptor dienen, wobei mit **XXIV** das Produkt einer formalen Hydrierung mit unbekannter Stereoselektivität entstünde (**IX** + **XXIII** → **VI** + **XXIV**, unten rechts, entgegen des Uhrzeigersinns). Die dehydrierende Si–X-Kupplung^[161] von **XXIV** mit Hydrosilan und dem kationischen Rutheniumkomplex **VI** als Katalysator lieferte anschließend das N-silylierte Amin bzw. den Silylether **XVI** (**XXIV** + Si–H → **XVI** + H₂). Umsatzunabhängige Enantiomerenüberschüsse, die sowohl für Ketimine und Ketone erhalten wurden (siehe Tabelle 5.2 und 5.3), lassen allerdings eine solche Sequenz als unwahrscheinlich erscheinen.

^[160] L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940–6943.

^[161] Die dehydrierende Kupplung diverser stickstoffhaltiger Systeme mit Hydrosilanen und unter Verwendung von **23a**⁺[BAr^F₄][–] wurde bereits beschrieben, siehe Lit. 69. Auch die dehydrierende Si–O-Kupplung ist bekannt, siehe Lit. 108.



Schema 5.4 Mögliche, aber ausgeschlossene Nebenreaktionen in der Hydrosilylierung von Ketiminen und Ketonen. Stereodeskriptoren sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Die Wasserstoffaktivierung mit dem kationischen Rutheniumkomplex **VI** (**VI** + H₂ → **XI**, Schema 5.4, rechts, entgegen dem Uhrzeigersinn) und anschließender Protonentransfer vom Wasserstoffaddukt **XI** auf das Startmaterial **XIII** eröffnet einen alternativen Weg zur Bildung des reduzierbaren Ions **XXIII** (**XI** + **XIII** → **IX** + **XXIII**). Darauf folgen könnte die direkte Reduktion mit dem Rutheniumhydrid **IX**, was nach dehydrierender Kupplung ebenfalls das silylierte Produkt **XVI** ergäbe (**XXIII** → **XXIV** → **XVI**). Zusätzlich muss aber ausgehend von den Intermediaten **XXIII** und **IX** auch deren Reaktion zum Enamin bzw. Enol **XXV** (**IX** + **XXIII** → **XXV**, unten links, im Uhrzeigersinn) in Betracht gezogen werden. Eine solche Deprotonierung wurde in der schrittweisen Hydrierung von *N,N*-Dialkyliminiumionen mit Rutheniumhydriden beobachtet.^[104b] **XXV** könnte dann in einer dehydrierenden Kupplung zum silylierten Enamin oder Enolether **XIV** (**XXV** → **XIV**) und dieses wiederum nach Protonierung durch das Wasserstoffaddukt **XI** zum stabilisierten Silyliumion **XV** weiterreagieren (**XIV** + **XI** → **XV** + **IX**).

Beide aufgezeigten Wege gründen sich auf die Bildung von **IX** und **XXIII** (Schema 5.4, grau hinterlegt) durch Wasserstoffaktivierung. Prinzipiell ist diese durchaus denkbar, da die Hydrierung von Ketiminen mit **23⁺[BAr^F₄]⁻** in der Gruppe um OESTREICH^[43] erarbeitet und die Reduktion von Ketonen mit Diwasserstoff schon zuvor von OHKI und TATSUMI gezeigt worden war.^[40] Dennoch sind Umwandlungen mit Hydrosilanen unter Verwendung der kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe **23⁺[BAr^F₄]⁻** generell unter milderen Bedingungen zu erreichen als solche, die die Aktivierung von Diwasserstoff erfordern. Letztere setzen üblicherweise einen Wasserstoffdruck zwischen 5 und 10 bar, um vollen Umsatz des Startmaterials **XIII** zu gewährleisten; erst reaktivere Systeme wie der Silylenolether **XIV** (X = O) reagierten schon bei etwa 1 bar.^[108] Zudem zeigten quantenchemische Berechnungen, dass die Bildung Hydrosilanaddukts **VII** gegenüber der des Wasserstoffaddukts **XI** thermodynamisch begünstigt ist.^[43] In Gegenwart von Hydrosilan neben Diwasserstoff wird also zunächst das Hydrosilan aktiviert und das Substrat **XIII** folglich silyliert statt protoniert. Die Bildung von **XXIII** durch Wasserstoffaktivierung mit **VI** und die von diesem Ion ausgehende Sequenz (unten links, im Uhrzeigersinn) scheint daher unwahrscheinlich, wenn auch nicht unmöglich.

Ausgeschlossen werden kann ferner die direkte Reduktion durch Hydridtransfer von Rutheniumhydrid **IX** auf das Ion **XXIII** (**IX** + **XXIII** → **VI** + **XXIV**, unten rechts, im Uhrzeigersinn) und anschließende dehydrierende Silylierung (**XXIV** + **VI** + H–Si → **XVI** + **VI** + H₂) als wesentlicher Reaktionspfad. Das Produkt einer dehydrierenden Kupplung **XIV** entstünde hierbei *nicht*, während aber *N*-Silylenamin **119** und Silylenolether **81c** in erklecklichen Mengen beobachtet wurden. Ferner wäre die in einem solchen Reaktionspfad erhaltene Enantioselektivität unabhängig vom eingesetzten Hydrosilan. Dies aber war weder für das Ketimin (*E*)-**30a** noch für Acetophenon (**1**) der Fall.

Unter Verwendung der chiralen Katalysatoren **23**⁺[BAR^F₄][−] ließen sich damit nicht nur die bisher höchsten Enantiomerenüberschüsse mit bifunktionellen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexen erzielen. Darüber hinaus lieferte die Reduktion von Ketiminen und Ketonen die Basis für ein verbessertes Verständnis des zugrundeliegenden Mechanismus. Dieser läuft über eine dehydrierende Kupplung des Substrats mit einem Hydrosilan, gefolgt von der Hydrierung einer elektronenreichen C=C-Bindung. Insgesamt ist diese Sequenz als hintereinandergeschaltete kooperative Bindungsaktivierungen zu betrachten, da im ersten Schritt Hydrosilan und anschließend Diwasserstoff heterolytisch gespalten wird. Einige Nebenreaktionen, die in verwandten Umsetzungen beobachtet wurden, konnten auf dieser Grundlage ausgeschlossen werden.

5.3 Versuche zur Darstellung enantiomerenangereicherter Benzosilole

5.3.1 Literaturbekannte Synthesen enantiomerenangereicherter Dibenzosilole

Die Methoden zur Darstellung enantiomerenangereicherter Dibenzosilole^[162] sind bis heute begrenzt.^[163] Ein erster Erfolg gelang SHINTANI und HAYASHI, die durch palladiumkatalysierte C–H-Aktivierung in Gegenwart des chiralen Phosphinliganden (*S*_p,*R*)-**126** aus arylierten Silanen diverse Dibenzosilole erhielten (z. B. **127** → (*S*)-**128**, Schema 5.5, oben).^[164] Dabei wurden sowohl gute Ausbeuten als auch hohe Enantioselektivitäten auch bei Variation des Substitutionsmusters erzielt. Einen alternativen Weg der dehydrierenden Si–C-Kupplung unter Rhodiumkatalyse mit BINAP als chiraalem Liganden zeigten TAKAI und Mitarbeiter kurze Zeit später (nicht gezeigt).^[165] Die Desymmetrisierung von Dihydrosilanen zu siliciumstereogenen Spiroverbindungen erfolgte dabei mit bis zu 95% ee. Auch unter Verwendung eines Rhodiumkatalysators, allerdings über [2+2+2]-Cycloadditionen geeigneter Alkine, gelang wiederum SHINTANI die Erarbeitung einer weiteren Reaktionsvorschrift zur hoehenantioselektiven Synthese substituierter Dibenzosilole (nicht

^[162] Auf die generelle (racemische) Synthese von Dibenzosilolen soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Übersichtsartikel zur Synthese von Silolen: J. Kobayashi, T. Kawashima in *Science of Synthesis Knowledge Updates*, Vol. 2014/1 (Hrsg.: M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 351–369. Siehe auch Kapitel 6.1.

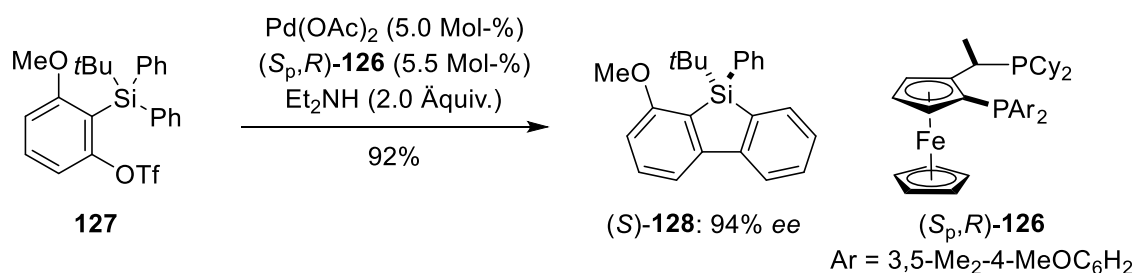
^[163] Für eine Zusammenfassung siehe: R. Shintani, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, 4, 510–514.

^[164] R. Shintani, H. Otomo, K. Ota, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7305–7308.

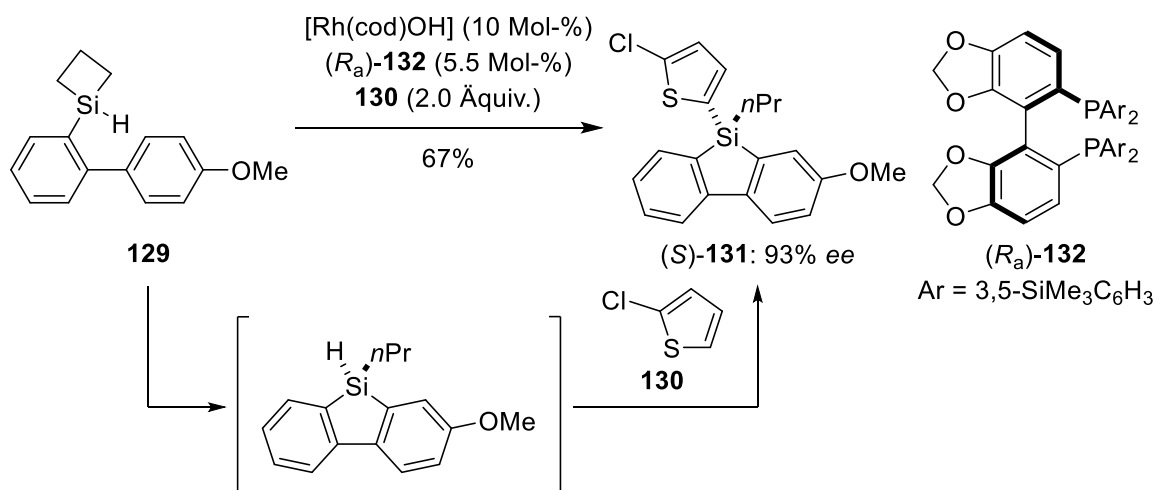
^[165] a) Y. Kuninobu, K. Yamauchi, N. Tamura, T. Seiki, K. Takai, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1560–1562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1520–1522; b) M. Murai, Y. Takeuchi, K. Yamauchi, Y. Kuninobu, K. Takai, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 6048–6058.

gezeigt).^[166] Schließlich wurde erst kürzlich von HE die ebenfalls rhodiumkatalysierte Desymmetrisierung von Silacyclobutanen wie **129** beschrieben.^[167] Die anschließende dehydrierende Silylierung des Thiophenderivats **130** führte zur Bildung des Dibenzosilols (S)-**131** mit hohem Enantiomerenüberschuss (Schema 5.5, unten). Als chiraler Ligand kam dabei das Segphos-Derivat (*R_a*)-**132** zum Einsatz.

SHINTANI & HAYASHI (2012)



HE (2017)



Schema 5.5: Ausgewählte Beispiele für den asymmetrischen Zugang zu Dibenzosilolen über Desymmetrisierungen. cod = Cyclooctadien.

KAWASHIMA gelang bereits zuvor die Darstellung racemischer Dibenzosilole über intramolekulare, elektrophile aromatische Substitution mit stöchiometrisch erzeugten Siliciumelektrophilen (nicht gezeigt).^[68,168] Eine katalytische Reaktion dieses Typs^[169] lässt

^[166] R. Shintani, C. Takagi, T. Ito, M. Naito, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 1616–1620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1616–1620.

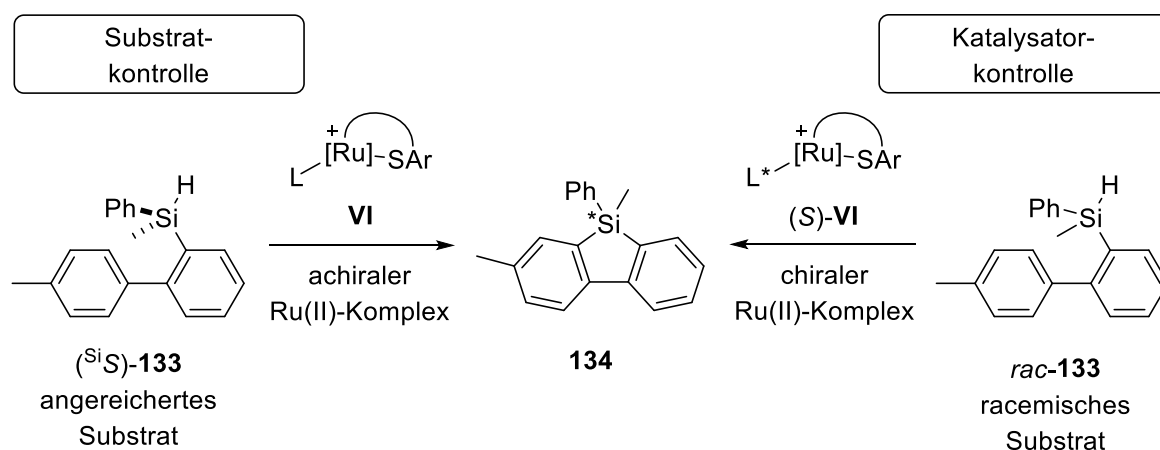
^[167] Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, Q. Zhang, H. Guo, W. He, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 1145–1149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1125–1129.

^[168] a) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14192–14193; b) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9329–9336.

^[169] INGLESON verwendete $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur katalytischen Synthese von Dibenzosilolen über elektrophile aromatische Substitution. Allerdings ist die Substratbreite begrenzt: L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2014**, 33, 7241–7246.

sich wie in vorangegangenen Kapiteln bereits dargelegt mit den Ruthenium(II)-Thiolatkomplexen $\mathbf{23}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ verwirklichen.^[70]

Zur Synthese enantiomerenangereicherter Dibenzosilole unter Verwendung von $\mathbf{23}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ sind zwei Ansätze möglich. Zum einen kann die Synthese ausgehend von einem geeigneten, enantiomerenangereicherten Hydrosilan wie etwa (^{Si}S)-**133** (Schema 5.6, links) erfolgen. Bei dieser substratkontrollierten Umsetzung würde mit einem achiralen Katalysator **VI** unter – im optimalen Fall – racemisierungsfreien Bedingungen das entsprechende Dibenzosilol **134** mit gleichbleibendem Enantiomerenüberschuss gebildet. Beginnend mit *rac*-**133** wäre es ebenso möglich, ein enantiomerenangereichertes Produkt unter Verwendung eines chiralen Katalysators wie (*S*)-**VI** zu erhalten (Schema 5.6, rechts). Diese *Katalysatorkontrolle* beinhaltet mit *kinetischer Racematspaltung* und *dynamischer kinetischer Racematspaltung* wiederum zwei Möglichkeiten zur Bildung enantiomerenangereicherter Dibenzosilole **134**, die an geeigneter Stelle erläutert werden (siehe Kapitel 5.3.3). Sowohl Substrat- als auch Katalysatorkontrolle wurden innerhalb der vorliegenden Arbeit verfolgt und sollen im Folgenden näher beschrieben werden.



Schema 5.6: Anvisierte Ansätze zur Synthese des enantiomerenangereicherten Dibenzosilols **134**.

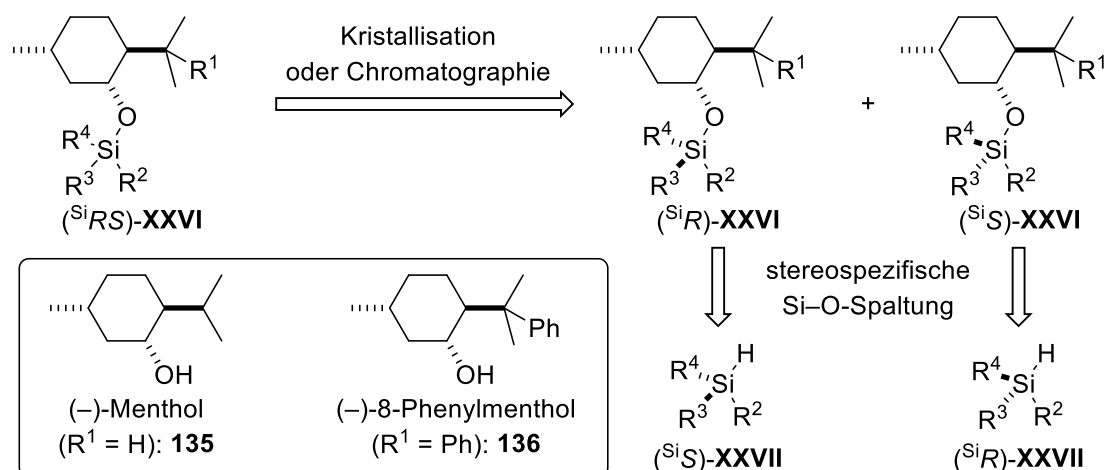
5.3.2 Darstellung ausgehend von einem enantiomerenangereicherten Biphenylhydrosilan

Die Synthese enantiomerenangereicherter Hydrosilane^[170,171] wurde im Arbeitskreis OESTREICH detailliert untersucht.^[172] Etabliert wurde die Verwendung von (–)-Menthol (**135**)

^[170] Für eine Zusammenfassung siehe: L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1777–1790.

^[171] Zugang zu siliciumstereogenen Hydrosilanen über die hier skizzierte Strategie: a) L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1013; b) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3271–3276; c) L. H. Sommer, C. L. Frye,

oder (–)-8-Phenylmenthol (**136**) als chirale Auxiliare, was die Trennung erhaltener Diastereomere **XXVI** durch Kristallisation oder auf chromatografischem Wege ermöglicht (Schema 5.7). Die anschließende Spaltung der Si–O-Bindung erfolgt mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL–H) stereospezifisch unter Retention der Konfiguration am Siliciumatom, sodass die Hydrosilane **XXVII** in enantiomerenangereicherter Form erhalten werden.



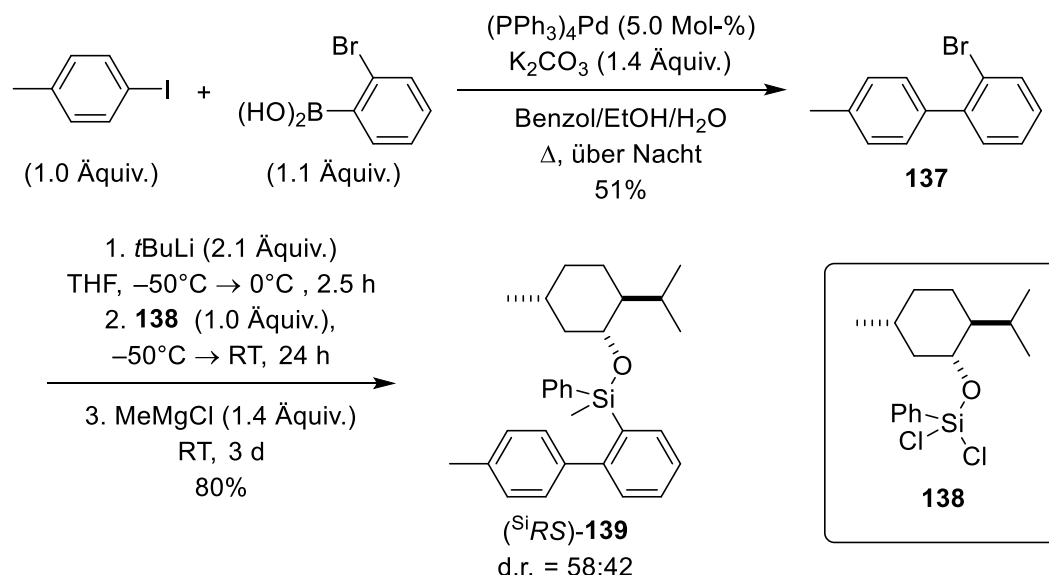
Schema 5.7: Mögliche Anreicherung siliciumstereogener Hydrosilane **XXVII**.

Zur Synthese des angereicherten Hydrosilans $(^{Si}S)\text{-133}$ wurde zunächst das Bromid **137** durch eine SUZUKI–MIYAURA-Kupplung aus 4-Iodtoluol dargestellt (Schema 5.8). Das mit mäßiger Ausbeute erhaltene Bromid **137** wurde anschließend mit *tert*-Butyllithium metalliert und mit dem Dichlorsilan **138**^[173] zur Reaktion gebracht. Das erzeugte Monochlorsilan wurde nicht isoliert, sondern direkt mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt. Der Silylether $(^{Si}RS)\text{-139}$ wurde dabei ohne nennenswerte Diastereoselektivität, aber in guter Ausbeute erhalten.

G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3276–3279; d) R. Corriu, B. Henner, J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3013–3023; e) D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 969–971; f) J. D. Citron, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 359–367.

[172] Ein allgemeiner Zugang zu enantiomerenangereicherten 1-Silatetralinen mit exocyclischen Alkyl- oder Arylsubstituenten ist beschrieben in: a) M. Oestreich, U. K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, 2725–2739; b) M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 184–195; c) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182; d) S. Rendler, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2007**.

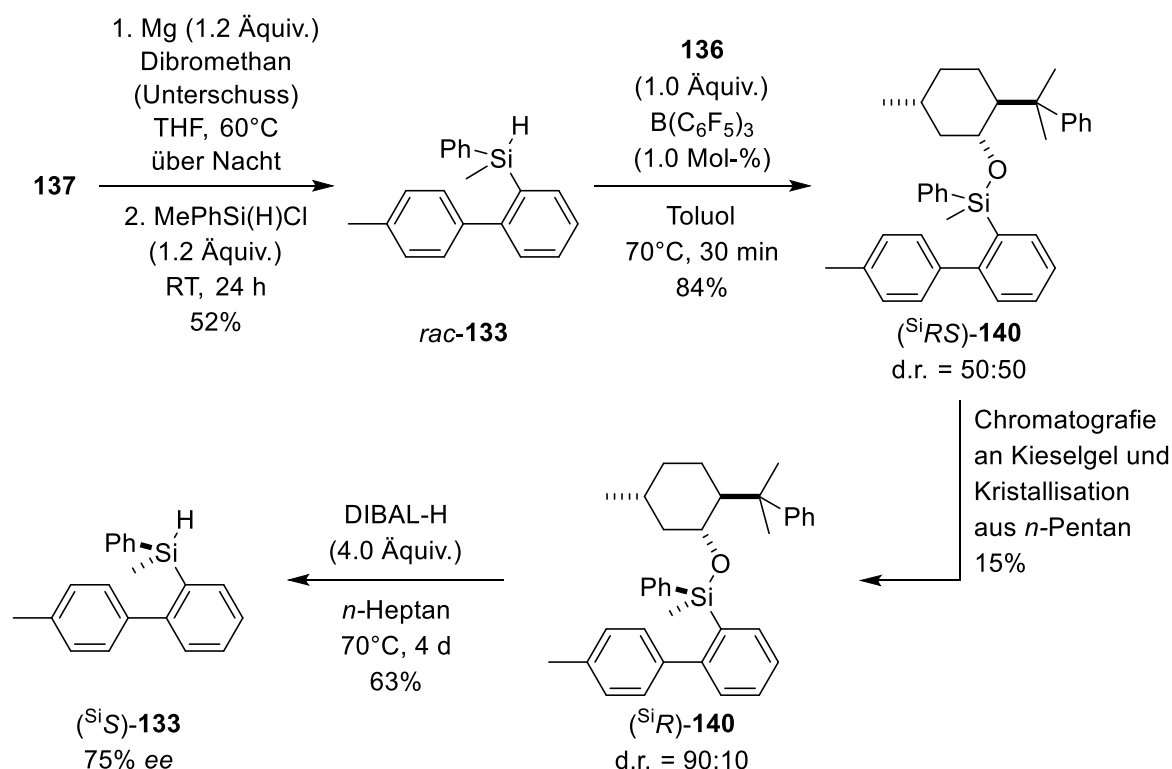
[173] G. Auer, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2008**.



Schema 5.8: Synthese des Silylethers $(^{\text{Si}}\text{RS})\text{-139}$.

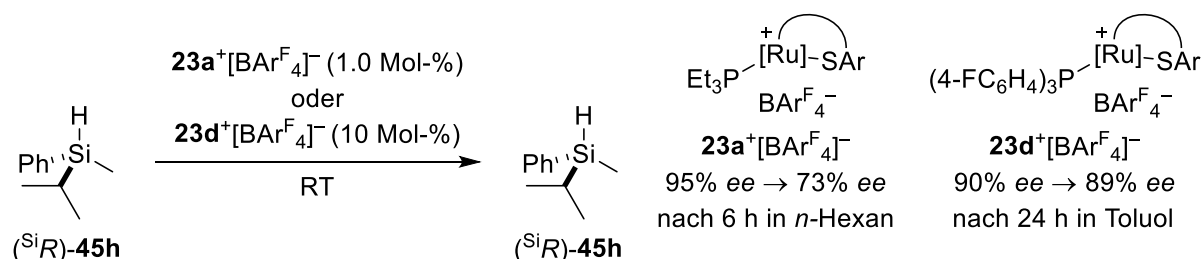
Versuche zur Anreicherung eines der Diastereomere von $(^{\text{Si}}\text{RS})\text{-139}$ schlugen allerdings fehl. Aufgrund dessen wurde mit dem Ziel einer einfacheren Kristallisation auf das in 8-Position mit einer Phenylgruppe ausgestattete Menthylderivat ausgewichen.^[174] Zur Synthese wurde das Bromid **137** zum Hydrosilan *rac*-**133** umgesetzt (**137** $\rightarrow$ *rac*-**133**, Schema 5.9), das in moderater Ausbeute isoliert wurde. Im Anschluss erfolgte eine dehydrierende Kupplung mit (–)-8-Phenylmenthol (**136**). Überraschenderweise zeigte sich, dass weder der vorgebildete kationische Komplex **23b**⁺[BAr^F₄][–] (1.0 Mol-%) noch der reaktivere, aus dem Ruthenium(II)-Chlorid **70a** *in-situ*-gebildete Komplex **23a**⁺[BAr^F₄][–] (1.0 Mol-%) die gewünschte Reaktion katalysierten (nicht gezeigt). B(C₆F₅)₃ stellte sich jedoch für die dehydrierende Kupplung als geeigneter Katalysator heraus, wenn auch eine erhöhte Temperatur nötig war. Wie erwartet wurde der entsprechende Silylether $(^{\text{Si}}\text{RS})\text{-140}$ als 1:1-Mischung der Diastereomere in guter Ausbeute gebildet [*rac*-**133** $\rightarrow$ $(^{\text{Si}}\text{RS})\text{-140}$]. In diesem Fall jedoch gelang die Anreicherung von $(^{\text{Si}}\text{R})\text{-140}$ durch Flashchromatografie und anschließende Kristallisation aus einer Lösung in *n*-Pentan bei -78°C über 48 h. Die absolute Konfiguration am Siliciumatom konnte nicht bestimmt werden; hier wurde willkürlich ein (*R*)-konfiguriertes Zentrum festgelegt.

^[174] Silylether mit (–)-8-Phenylmenthyloxysubstituenten hatten sich in der Vergangenheit bereits als vorteilhafter erwiesen: H. F. T. Klare, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.



Schema 5.9: Synthese des enantiomerenangereicherten Hydrosilans (^{Si}S)-**133**.

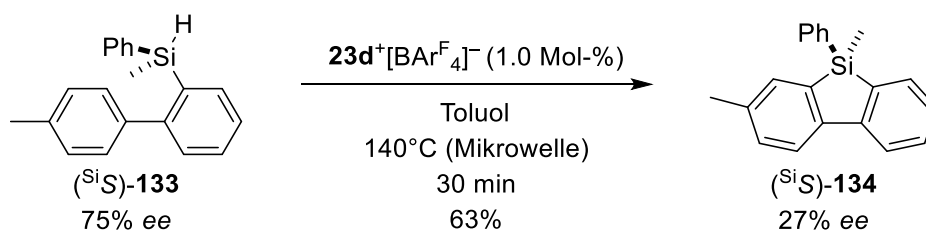
Wenn auch die Ausbeute des angereicherten Diastereomers gering blieb und das Diastereomerenverhältnis lediglich 90:10 betrug, reichte dieses Ergebnis dennoch für die folgenden Untersuchungen aus. Anschließend wurde mit DIBAL-H eine Si-O-Bindungsspaltung erreicht, für die die Retention der Konfiguration in ähnlichen Produkten gesichert ist.^[172] Das Produkt (^{Si}S)-**133** wurde in 63% Ausbeute erhalten [(^{Si}R)-**140** → (^{Si}S)-**133**] und der Enantiomerenüberschuss durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie an chiraler stationärer Phase zu 75% bestimmt. Schließlich sollte das erhaltene, angereicherte Hydrosilan (^{Si}S)-**133** unter Verwendung des chiralen Katalysators **23d**⁺[BAR^F₄][−] cyclisiert werden. Die Wahl des Komplexes mit Tris(4-fluorphenyl)phosphin als Ligand geht auf die Beobachtung zurück, dass dieser in vorangegangenen Arbeiten kaum zur Racemisierung während der Aktivierung des enantiomerenangereicherten Hydrosilans (^{Si}R)-**45h** geführt hatte (Gleichung 5.3).^[60] Ein gegensätzliches Verhalten ist für **23a**⁺[BAR^F₄][−] mit Triethylphosphin als Ligand dokumentiert. In diesem Fall fand nicht nur eine teilweise Racemisierung am Siliciumatom unter ähnlichen Reaktionsbedingungen statt.^[174] Zusätzlich trat vollständige Racemisierung am Siliciumatom auf, als mit enantiomerenangereichertem Hydrosilan die rutheniumkatalysierte Silylierung von 1-Methylindol (**48a**) erfolgte (nicht gezeigt).^[65]



Gleichung 5.3: Überprüfung der konfigurativen Stabilität des enantiomerenangereicherten Hydrosilans (SiR)-**45h** unter katalytischen Bedingungen.^[60,174]

Unter den üblichen Reaktionsbedingungen zur Synthese von Dibenzosilolen mit $23d^+[BARF_4]^-$ wurde mit dem enantiomerenangereicherten Hydrosilan (SiS)-**133** in der Tat das erwartete Dibenzosilol (SiS)-**134** erhalten (Gleichung 5.4). Allerdings sank der Enantiomerenüberschuss erheblich von vormals 75% auf 27% ee. Ob eine Inversion oder Retention der Konfiguration stattfand, ließ sich nicht aufklären, wenn auch aufgrund des vorgeschlagenen Mechanismus Inversion am Siliciumatom wahrscheinlich ist (siehe Kapitel 5.3.3). Aufgrund der Tatsache, dass eine Verringerung der Temperatur in der Regel erhebliche Reaktivitätseinbußen zur Folge hat, wurden weitere Versuche zur Erhöhung des Enantiomerenüberschusses nicht unternommen.

Die Bildung des Silols (SiS)-**134** mit 27% ee kann zwar nicht als erfolgreiche asymmetrische Synthese eines Dibenzosilols angesehen. Mit der teilweisen Racemisierung ist jedoch gezeigt, dass die Verwendung chiraler Vertreter von $23^+[BARF_4]^-$ prinzipiell erfolversprechend ist.

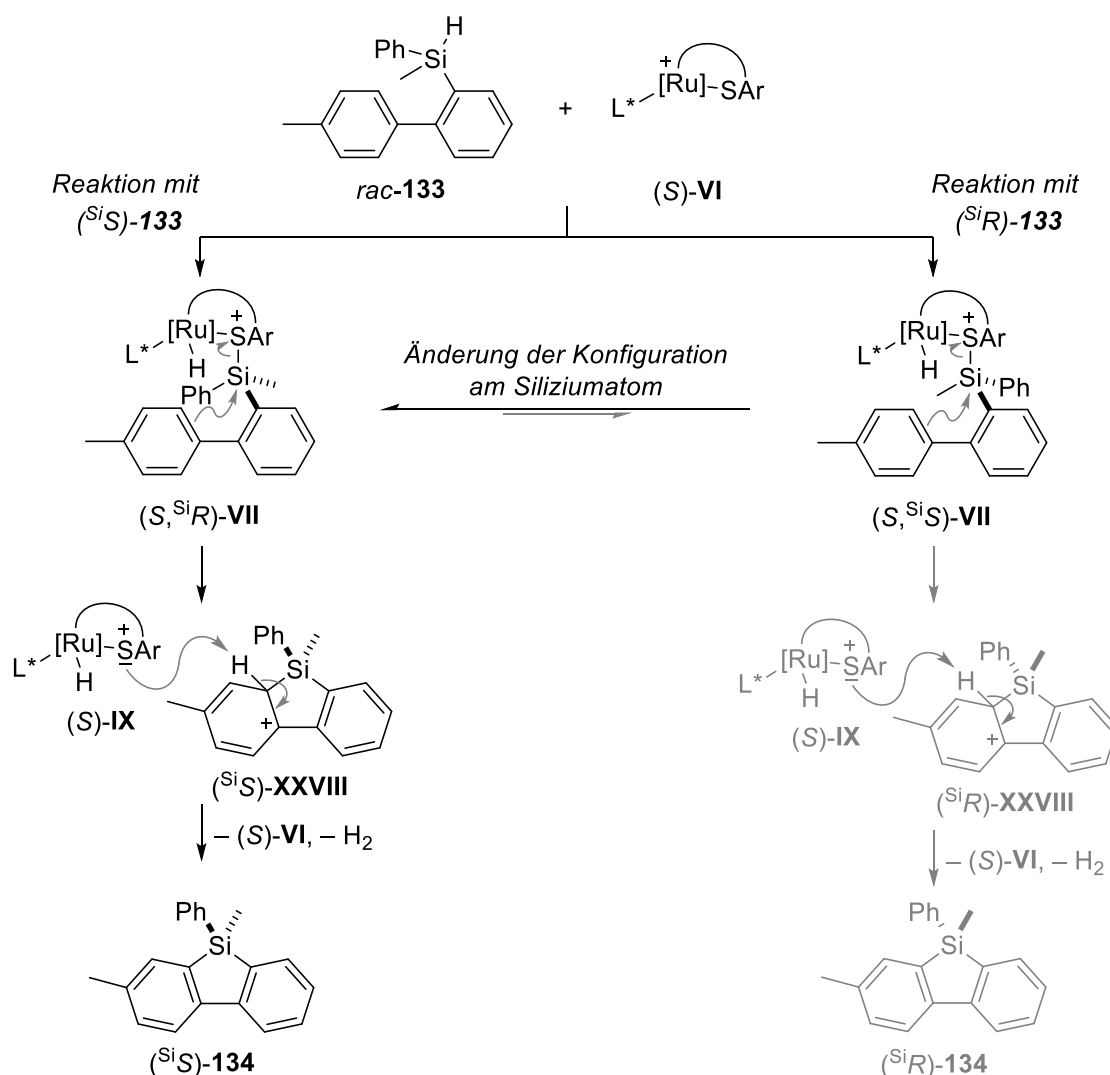


Gleichung 5.4: Bildung des siliciumstereogenen Silols (SiS)-**134** aus angereichertem Hydrosilan (SiS)-**133**.

5.3.3 Versuche zur Darstellung angereicherter Dibenzosilole durch asymmetrische Katalyse

Im Falle der katalysatorkontrollierten Silolsynthese ausgehend vom racemischen Biphenylhydrosilan *rac*-**133** lassen sich zwei Möglichkeiten ausmachen. Treten innerhalb der Umsetzung keine Racemisierungsprozesse auf, besteht die Möglichkeit einer *kinetischen*

Racematspaltung. Zu deren Verdeutlichung wird die Reaktion des racemischen Substrats **rac-133** mit dem chiralen Katalysator (**S**)-**VI** betrachtet (Schema 5.10). Aufgrund der diastereomeren Übergangszustände zur Bildung des Hydrosilanaddukts **VII** erfolgt die Umsetzung bevorzugt mit einem der Enantiomere des Substrats, wofür an dieser Stelle willkürlich (^{Si}**S**)-**133** ausgewählt wurde.^[175] Durch kooperative Bindungsaktivierung bildet sich das Hydrosilanaddukt (**S**,^{Si}**R**)-**VII**. Die nachfolgende Si–C-Bindungsknüpfung, für die Inversion angenommen wird, hat die Bildung des WHELAND-Intermediates (^{Si}**S**)-**XXVIII** zur Folge. Durch Deprotonierung mit dem Rutheniumhydrid (**S**)-**IX** wird unter Diwasserstofffreisetzung nun das Produkt (^{Si}**S**)-**134** gebildet.



Schema 5.10: Prinzip der katalysatorkontrollierten Racematspaltung am Beispiel des Hydrosilans **rac-133** mit (**S**)-**VI**.

^[175] Die Bildung weiterer Stereozentren am Ruthenium- und Schwefelatom wurden zur Vereinfachung außer Acht gelassen.

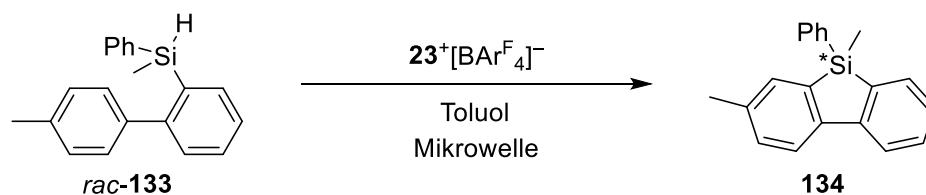
Im Idealfall ist der Energieunterschied des Übergangszustands zur Bildung der diastereomeren Hydrosilanaddukte **VII** so groß, dass lediglich eines der beiden Substratenantiomere reagiert. So wird bei 50% Umsatz von *rac*-**133** das Produkt (^{Si}S)-**134** enantiomerenrein in maximal 50% Ausbeute isoliert und das nicht umgesetzte Hydrosilan (^{Si}R)-**133** ebenfalls mit hoher optischer Reinheit erhalten.

Bei einer konfigurativen Labilität am Siliciumatom allerdings besteht die Möglichkeit zur *dynamischen kinetischen Racematspaltung*. Die Fähigkeit zur Änderung der Konfiguration am Siliciumatom ist etwa für **23a**⁺[BAr^F₄][−] bekannt, der zur Racemisierung eines enantiomerenangereicherten Hydrosilans führte (siehe Gleichung 5.3). Ebenso wurden Einbußen des Enantiomerenüberschusses auch in der Synthese des Dibenzosilols **134** beobachtet (siehe Kapitel 5.3.2). Dabei ist anzunehmen, dass die Racemisierung durch die Bildung des Hydrosilanadduktes (S,^{Si}R)-**VII** ermöglicht wird.^[176,177] Übertragen auf das angegebene Beispiel wäre der chirale Katalysator also in der Lage, eine Isomerisierung von (^{Si}R)-**133** zu (^{Si}S)-**133** bewirken (Schema 5.10). Die Folge wäre im Idealfall die ausschließliche Bildung eines Diastereomers des Hydrosilanaddukts, etwa von (S,^{Si}R)-**VII**, aus *beiden* Enantiomeren des Startmaterials **133**. Daher kann theoretisch das racemische Gemisch *rac*-**133** quantitativ zum Produkt (^{Si}S)-**134** in hoher optischer Reinheit umgesetzt werden. Mit diesen Betrachtungen als Grundlage sollte nun die Darstellung enantiomerenangereicherter Dibenzosilole durch eine dynamische kinetische Racematspaltung racemischer Hydrosilane untersucht werden.^[178] Als Katalysator wurde der chirale Komplex (S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−] mit einem Phosphepinliganden ausgewählt, der sich in vorangegangenen Untersuchungen zu Ketimin- und Ketonreduktionen als grundsätzlich geeignet herausgestellt, Enantioselektivität zu bewirken (siehe Kapitel 5.2). Zunächst wurde das racemische Hydrosilan *rac*-**133** unter den für achirale Katalysatoren (Tabelle 5.4, Eintrag 1) üblichen Reaktionsbedingungen mit (S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−] zur Reaktion gebracht. Allerdings wurde kein Enantiomerenüberschuss detektiert (Eintrag 2).

^[176] Als zugrundeliegender Mechanismus der Racemisierung wurde die Bildung von Hydroniumionen ausgehend vom Hydrosilanaddukt **VII** vorgeschlagen. Siehe Lit. 60.

^[177] Auch auf der Stufe des WHELAND-Intermediats **XXVIII** ist eine Racemisierung vorstellbar. Beispielsweise ist für ein ferrocenstabilisiertes Silyliumion, das aus hoch enantiomerenangereichertem Hydrosilan erzeugt wurde, vollständige Racemisierung am Siliciumatom beobachtet wurden: R. K. Schmidt, H. F. T. Klare, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5376–5383.

^[178] Die hier ausgewiesenen Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Herrn HIROAKI OGASAWARA (Nagoya University) im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes (Januar–März 2017) im Arbeitskreis OESTREICH erhalten.

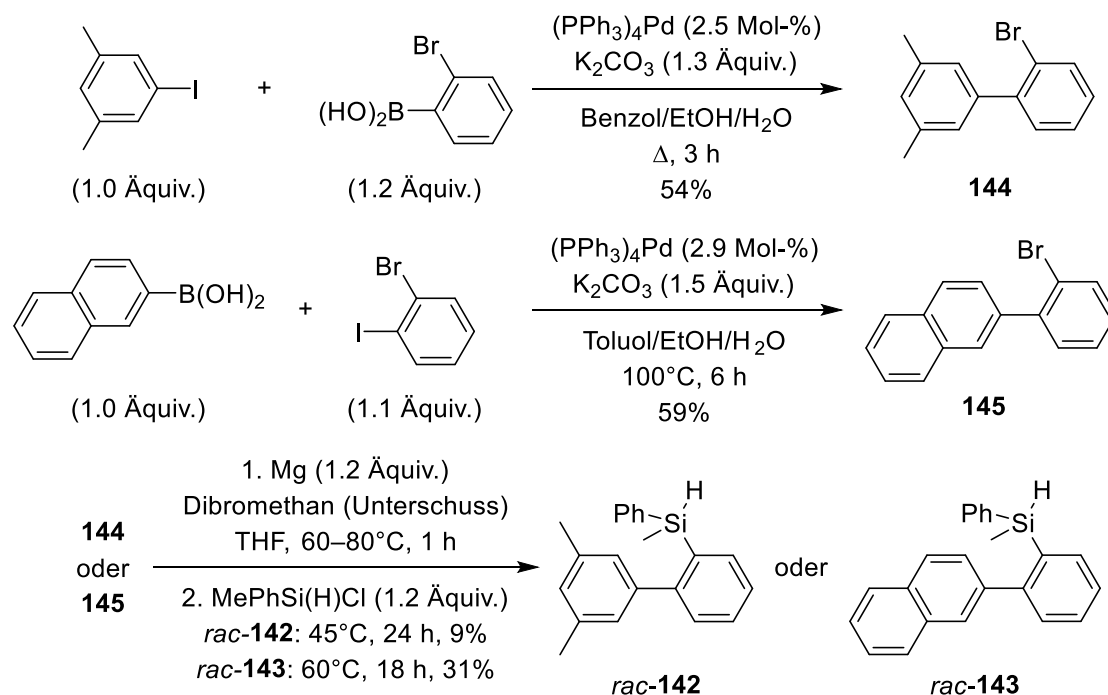
Tabelle 5.4: Versuche zur Synthese des enantiomerenangereicherten Dibenzosilols **134**.

Eintrag	Katalysator	Mol-%	Temperatur	Zeit	Ausbeute ^b	ee ^c
1	23a ⁺ [BArF ₄] ⁻	1.0	140°C	0.5 h	79%	0%
2	(S _a)- 23g ⁺ [BArF ₄] ⁻	1.0	140°C	0.5 h	90%	0%
3	(S _a)- 23g ⁺ [BArF ₄] ⁻	1.0	120°C	1 h	50%	<5%
4	(S _a)- 23g ⁺ [BArF ₄] ⁻	3.0	100°C	3 h	30%	5%
5 ^d	(S _a)- 23g ⁺ [BArF ₄] ⁻	3.0	80°C	5 h	4%	6%

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 6 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Isolierte Ausbeute nach Flashchromatografie an Kieselgel. ^c Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. ^d Mit Norbornen (**141**, 1.5 Äquiv.) als Wasserstofffänger bei nicht perforierter Verschlusskappe durchgeführt.

Mit der Überlegung, dass die relativ hohen Temperaturen für ein Fehlschlagen verantwortlich sein könnten, wurde die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen (Einträge 3 und 4) wiederholt, wobei bei 100°C sowohl eine höhere Katalysatorbeladung als auch eine längere Reaktionszeit angewendet wurden. Keiner der Versuche führte zum Erfolg: Bei niedrigeren Temperaturen wurde insbesondere das entsprechende Disiloxan beobachtet, was sich aufgrund von Wassereintritt durch die perforierten Verschlüsse der Reaktionsgefäße erklären lässt. Bei weiterer Verringerung der Temperatur auf 80°C wurde daher anstatt des zur Wasserstoffentfernung nötigen perforierten Verschlusses Norbornen (**141**) als möglicher Wasserstofffänger eingesetzt (Eintrag 5). Ein nennenswerter Enantiomerenüberschuss wurde allerdings auch hier nicht erzielt. Aufgrund der bereits bei 80°C sehr geringen Ausbeute wurde auf weitere Optimierungen verzichtet.

Stattdessen sollte geklärt werden, ob ein erhöhter sterischer Anspruch von Substituenten am Hydrosilan die Stereinduktion verbessern könnte. Als neue Testsubstrate wurden daher nun die Hydrosilane *rac*-**142** und *rac*-**143** mit einem 3,5-Dimethylphenyl- bzw. β-Naphthylsubstituenten ausgewählt. Die Darstellung dieser Cyclisierungsvorläufer erfolgte jeweils über SUZUKI-MIYaura-Kupplungen (Schema 5.11, oben und Mitte) und anschließende Silylierung der zu metallierten Reagenzien umgesetzten Bromide **144** bzw. **145** (Schema 5.11, unten).

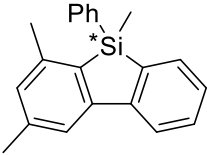
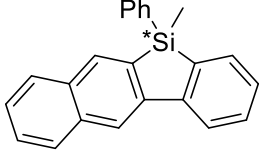


Schema 5.11: Synthese der Hydrosilane *rac*-**142** und *rac*-**143** als Vorläufer für Dibenzosilole.

In beiden Fällen verliefen die Kreuzkupplungen vergleichsweise glatt. Die zweite Stufe war dagegen jeweils von der Bildung größerer Mengen der hydrodehalogenierten Produkte begleitet, was die Isolierung der reinen Hydrosilane *rac*-**142** und *rac*-**143** erschwerte. Die beiden erhaltenen Hydrosilane *rac*-**142** und *rac*-**143** wurden dann jeweils zunächst mit dem achiralem Katalysator **23a**⁺[BAr^F₄][−] umgesetzt, um die grundsätzliche Durchführbarkeit der Cyclisierung zum entsprechenden Silol zu testen (Tabelle 5.5, Einträge 1 und 2).

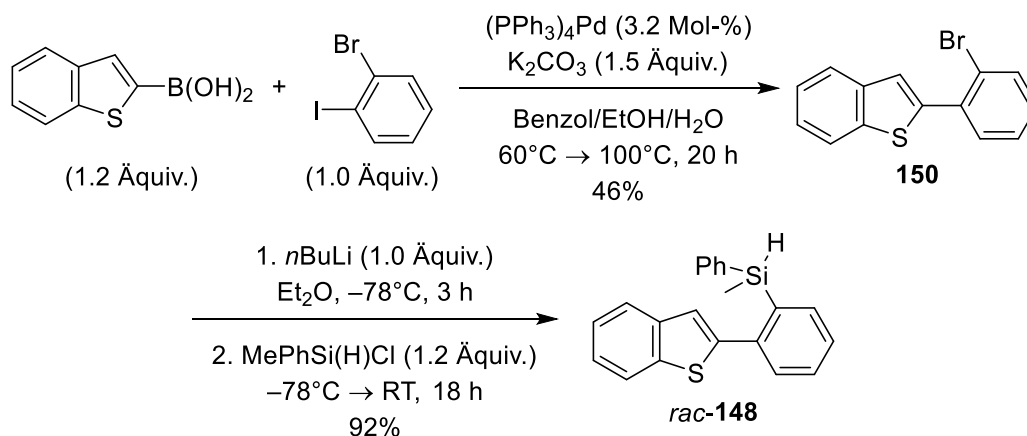
Das Dibenzosilol *rac*-**146** bildete sich jedoch nicht. Möglicherweise war hier der sterische Anspruch der Methylgruppe in direkter Nachbarschaft zur neu gebildeten Si–C-Bindung zu groß (Eintrag 1). Das Naphthylderivat *rac*-**147** wurde dagegen immerhin in Spuren isoliert (Eintrag 2). Unter Verwendung einer erhöhten Katalysatorbeladung von (*S*_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−] und verlängerter Reaktionszeit bei gleichzeitig geringerer Temperatur wurde das gewünschte Produkt *rac*-**147** in 17% Ausbeute erhalten (Eintrag 3). Allerdings wurde keines der Enantiomere bevorzugt gebildet.

Tabelle 5.5: Versuche zur Synthese der enantiomerenangereicherten Dibenzosilole **146** und **147**.^a

<i>rac</i>-142 oder <i>rac</i>-143 $\xrightarrow[23^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-]{\text{Toluol, Mikrowelle}}$  <i>rac</i>-146 oder  <i>rac</i>-147						
Eintrag	Umsetzung	Katalysator (Mol-%)	Temperatur	Zeit	Ausbeute ^b	ee ^c
1	<i>rac</i> - 142 → <i>rac</i> - 146	23a ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	140°C	0.5 h	–	–
2 ^d	<i>rac</i> - 143 → <i>rac</i> - 147	23a ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	140°C	0.5 h	<5%	0%
3 ^e	<i>rac</i> - 143 → <i>rac</i> - 147	(S _a)- 23g ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ (3.0 Mol-%)	120°C	3 h	17%	0%

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 6 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Isolierte Ausbeute nach Flashchromatografie an Kieselgel. ^c Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. ^d Mit **141** (1.9 Äquiv.). ^e Mit **141** (2.1 Äquiv.).

Aufgrund der ausbleibenden Enantiomerenüberschüsse wurden alternative Systeme untersucht, die durch eine höhere inhärente Reaktivität möglicherweise geringere Temperaturen für den Ringschluss erlauben könnten. Um auf diese Weise Enantioselektivität zu erreichen, wurde das vergleichsweise elektronenreiche Benzothiophengrundgerüst ausgewählt. Hierbei kann eine Cyclisierung sowohl in C2- als auch in C3-Position erfolgen. Daher sollten die beiden regioisomeren Benzothiophenylsilane **148** und **149** (siehe unten) als Cyclisierungsvorläufer dargestellt werden. Dies gelang für **148** erneut durch eine SUZUKI–MIYaura-Kupplung im ersten Schritt und anschließende Metallierung des Bromids **150** mit *n*-Butyllithium, gefolgt von der Umsetzung mit Chlor(methyl)(phenyl)silan als Elektrophil (Schema 5.12).



Schema 5.12: Synthese des heteroarylsubstituierten Hydrosilans **rac-148**.

Anschließend wurde das Hydrosilan **rac-148** bei 140°C zum entsprechenden Benzothiophenosilol **rac-151** cyclisiert, wobei sich das gewünschte Produkt nur in Spuren bildete (Tabelle 5.6, Eintrag 1). Entgegen der Erwartung zeigte sich, dass im Vergleich zu den Dibenzosilolen eine höhere Reaktionstemperatur nötig war, um das gewünschte Produkt in isolierbaren Mengen zu erhalten (Eintrag 2).

Tabelle 5.6: Versuche zur Cyclisierung von **rac-148**.^a

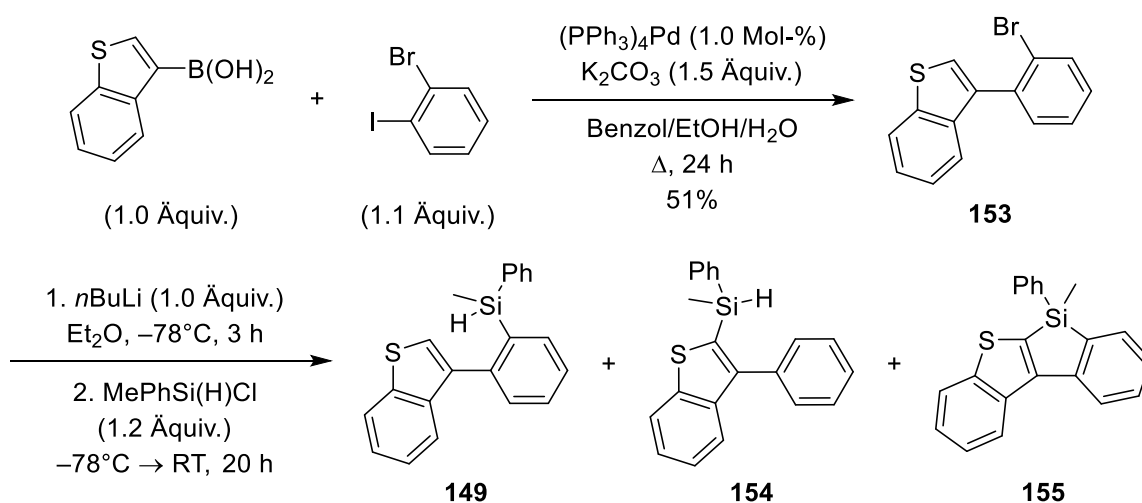
Eintrag	Katalysator (Mol-%)	Temperatur	Zeit	Ausbeute ^b	ee ^c	
1 ^d	23a ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	140°C	1 h	<5%	0%	
2 ^e	23a ⁺ [BARF ₄] ⁻ (3.0 Mol-%)	160°C	1 h	15%	0%	
3 ^{e,f}	23a ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	170°C	3 h	14%	0%	
4 ^g	(S _a)- 23g ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	140°C	3 h	<5%	0%	

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 6 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Isolierte Ausbeute nach Flashchromatografie an Kieselgel. ^c Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. ^d Mit **141** (2.7 \u00c4quiv.). ^e Mit perforierter Verschlusskappe. ^f Mit Mesitylen statt Toluol als Lösungsmittel. ^g Mit **141** (2.2 \u00c4quiv.).

Bei weiter gesteigerten Temperaturen von 170°C wurden schließlich neben dem Produkt erhebliche Mengen des durch Zersetzung des BARF₄⁻-Anions entstehenden Silylfluorids **152**

durch GC-MS-Messungen nachgewiesen (Eintrag 3).^[179] Dennoch wurden Versuche zur Cyclisierung mit dem chiralen Katalysator (S_a)-**23g**⁺[BAR^{F}_4][−] durchgeführt. In Anwesenheit von Norbornen (**141**) als Wasserstofffänger wurde das Produkt auch bei verlängerter Reaktionszeit nur in Spuren isoliert (Eintrag 4). Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie an chiraler stationärer Phase ergab zudem eine racemische Bildung des Produktes.

Eine mögliche Erklärung für die höheren Reaktionstemperaturen und das damit vermutlich verbundene Ausbleiben jeglicher Enantioinduktion lässt sich mit der Struktur der gebildeten Produkte erklären. Möglicherweise liegt die Ursache in der Bildung einer planaren Struktur mit vier anellierten Ringen. Auch für die verwandten Indolderivate^[71] waren höhere Temperaturen notwendig als für Dibenzosilole.^[70] Dennoch sollten Versuche zur Synthese von Benzothiophenosilolen auch mit dem regioisomeren Substrat **149** unternommen werden. Dazu wurde in Analogie zum Isomer **148** das Bromid **153** durch eine SUZUKI–MIYAUURA-Kupplung dargestellt (Schema 5.13, oben). Im nächsten Schritt sollte dann durch Brom–Lithium-Austausch und nachfolgender Reaktion mit Chlor(methyl)(phenyl)silan das Hydrosilan **149** gebildet werden. Allerdings wurde neben dem gewünschten Produkt **149** auch das entsprechende Regioisomer **154** erhalten (Schema 5.13, unten).



Schema 5.13: Versuch zur Synthese des heteroarylsubstituierten Hydrosilans **149**.

Diese Beobachtung weist darauf hin, dass neben dem Halogen–Metall-Austausch eine Deprotonierung an der vergleichsweise aciden C2-Position stattfindet. Dies wird unterstützt durch die Isolierung von Spuren des Silols **155**. Offenbar bildete sich zu geringen Teilen eine dilithiierte Spezies, die dann durch zweifache Substitution am zugefügten Chlorhydrosilan zu **155** cyclisierte.

^[179] Derartige Zersetzungsreaktionen waren bereits bei der Synthese entsprechender Indolderivate beobachtet worden. Siehe Lit. 71.

Aufgrund der erhaltenen, untrennbaren Mischung von **149** und **154** wurden diese nicht als Substrate für eine katalytische Silolsynthese verwendet. Die direkte Bildung des Silols **155**, wenn auch vorerst nur in Spuren, liefert allerdings einen Ausgangspunkt zur stöchiometrischen Synthese solcher Benzothiophenosilole. Auf die Darstellung verschiedener Vertreter dieser Substanzklasse auf diesem Wege soll im folgenden Exkurs eingegangen werden.

6 EXKURS: STÖCHIOMETRISCHE DARSTELLUNG VON BENZOTHIOPHENOSILOLEN

Dieses Kapitel widmet sich der Weiterentwicklung der zuvor beobachteten Bildung eines Benzosilols über ein Dilithiumsalz zu einer Methode zur Darstellung substituierter Benzothiophenosilole. Die Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Herrn HIROAKI OGASAWARA erhalten.^[180]

6.1 Literaturbekannte Synthesen zur Darstellung von Thiophenosilolen und abgeleiteten Derivaten

Das hauptsächliche Interesse an Silolen, insbesondere aber an solchen mit benzanellierten Heterocyclen, gründet sich auf deren besondere elektronische Eigenschaften. Aufgrund derer können diese Derivate beispielsweise in der Optoelektronik oder in Polymeren Anwendung finden.^[181] Die ursprüngliche Synthese von Thiophenosilolen orientiert sich an der von GILMANN etablierten Darstellung eines Dibenzosilols.^[182] In diesem Fall wurde ein zweifacher Brom–Lithium-Austausch an 2,2'-Dibrom-1,1'-biphenyl durchgeführt, gefolgt von der Reaktion mit Diphenyldichlorsilan (nicht gezeigt).^[182a] In Anlehnung daran wurden von OHSHITA die zweifach bromierten Vorläufer **156** und **157** eingesetzt, um heteroarylanellierte Silole wie **158** und **159** zu erhalten (Schema 6.1, oben).^[183] Allerdings ist diesen gezeigten Synthesen die relativ geringe Ausbeute gemein. Auch das regioisomere Substrat **160** wurde durch zweifachen Brom–Lithium-Austausch zum Silol **161** umgesetzt (Schema 6.1, unten).^[184] Alternative, stöchiometrische Ansätze zur Darstellung ausgedehnter

^[180] S. Bähr, H. Ogasawara, S. Yamaguchi, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 4013–4019.

^[181] Die Verwendung von Silolen in optoelektronischen Einheiten, auch von solchen mit anellierten Heterocyclen, ist zusammengefasst in: a) Y. Cai, A. Qin, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 7375–7389. Zusammenfassungen zur Bedeutung in der Polymerchemie: b) J. Chen, Y. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1714–1742; c) J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709–1718.

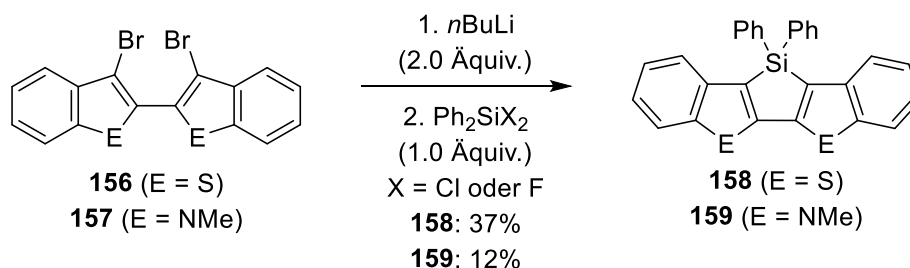
^[182] a) H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6380–6381. Auch herkömmliche Synthesen von Silolen ohne Benzanellierung basieren auf der zwischenzeitlichen Bildung von Dilithiumsalzen: b) E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406–4413.

^[183] Die Synthese von **158** und **159** ist gezeigt in: a) J. Ohshita, K.-H. Lee, K. Kimura, A. Kunai, *Organometallics* **2004**, *23*, 5622–5625. Die Übertragung auf ein ähnliches, sauerstoffhaltiges System (ausgehend vom diiodierten Vorläufer) sowie die Synthese eines entsprechenden Germols wurden einige Jahre später dokumentiert: b) F.-B. Zhang, Y. Adachi, Y. Ooyama, J. Ohshita, *Organometallics* **2016**, *35*, 2327–2332.

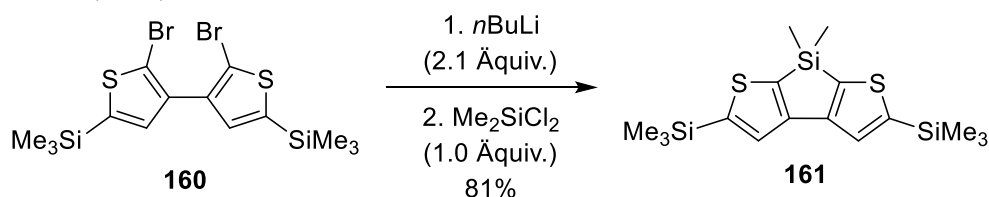
^[184] C. Zhao, L. Xu, J. Shi, C. Li, Z. Wang, H. Wang, *Int. J. Org. Chem.* **2011**, *1*, 162–166.

Leitersysteme vollziehen sich über anionische Cyclisierungen^[185] oder vierfache Metallierung und anschließende Substitution an Dichlorsilanen.^[186]

OHSHITA (2004)



WANG (2011)



Schema 6.1: Zweifacher Halogen–Metall-Austausch als Zugang zu heteroarylanellierten Silolen.

Die angeführten Methoden werden durch eine begrenzte Anzahl katalytischer Verfahren zur Darstellung für Systeme ähnlich derer von **158** und **159** ergänzt. Diese reichen von palladium-^[187] und rhodiumkatalysierten^[188] Vorschriften über [2+2+2]-Cycloadditionen^[166] bis hin zur die bereits diskutierten Ruthenium(II)-Thiolat-katalysierte dehydrierende Silylierung.^[71]

Für Benzothiophenosisile sind keine stöchiometrischen Synthesen beschrieben, während einige ausgewählte Beispiele für katalytische Prozesse existieren. So lässt sich die bereits erwähnte Palladiumkatalyse^[187a] auch für das triflierte Substrat **162** anwenden (Schema 6.2, oben). Das Benzothiophenosisilol **163** wurde dabei in guter Ausbeute isoliert. Darüber hinaus

^[185] K. Mouri, A. Wakamiya, H. Yamada, T. Kajiwar, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2007**, 9, 93–96.

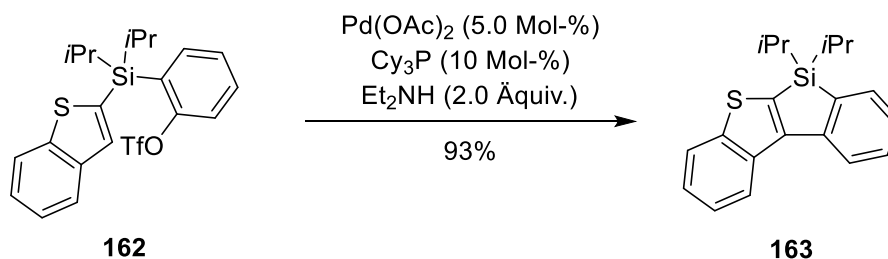
^[186] a) R. S. Ashraf, Z. Chen, D. S. Leem, H. Bronstein, W. Zhang, B. Schroeder, Y. Geerts, J. Smith, S. Watkins, T. D. Anthopoulos, H. Sirringhaus, J. C. de Mello, M. Heeney, I. McCulloch, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 768–770; b) J.-Y. Wang, S. K. Hau, H.-L. Yip, J. A. Davies, K.-S. Chen, Y. Zhang, Y. Sun, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 765–767.

^[187] a) M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9906–9910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9760–9764; b) K. Mochida, M. Shimizu, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8350–8351; c) M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 11265–11274.

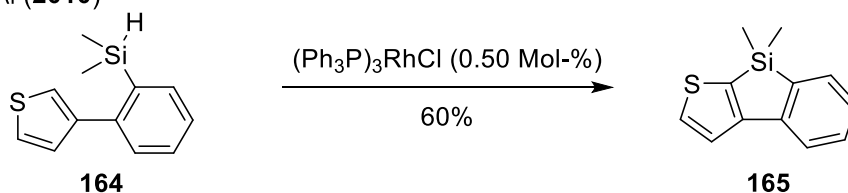
^[188] Tandemcyclisierungen sind beschrieben in: a) Q.-W. Zhang, K. An, W. He, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5773–5777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5667–5671. Dehydrierende Cyclisierungen durch gleichzeitige Si–H/C–H-Bindungsspaltung: b) K. Mitsudo, S. Tanaka, R. Isobuchi, T. Inada, H. Mandai, T. Korenaga, A. Wakamiya, Y. Murata, S. Suga, *Org. Lett.* **2017**, 19, 2564–2567.

war eine Substitution des Benzothiophenelements durch Thiophen und Benzofuran möglich (nicht gezeigt).

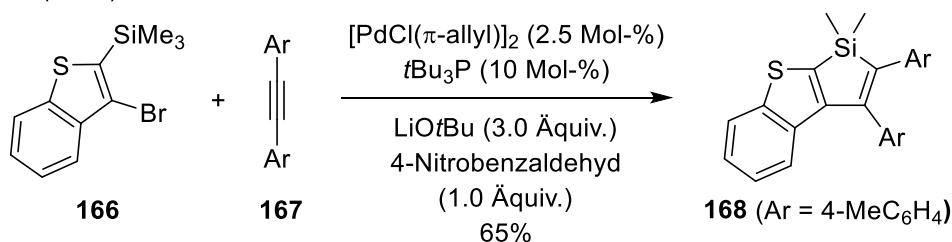
HIYAMA (2008)



TAKAI (2010)



Xi (2012)



Schema 6.2: Katalytische Synthesen von Thiophenosilolen.

Eine rhodiumkatalysierte dehydrierende Kupplung mit dem WILKINSON-Katalysator wurde einige Zeit später beschrieben (Schema 6.2, Mitte).^[189] Dieselbe Umwandlung von **164** zu **165** kann auch durch einen Platinkatalysator erfolgen,^[190] wobei eine verbesserte Ausbeute von 94% erzielt wurde (nicht gezeigt). Ein ähnliches Grundgerüst – wenn auch ohne Phenyleneinheit am Silolkern – konnte durch palladiumkatalysierte Cyclisierung ausgehend von präfunktionalisierten Benzothiophenen wie **166** und internen Alkinen wie **167** aufgebaut werden (Schema 6.2, unten).^[191] Neben Systemen wie dem Benzothiophenosilol **168**

^[189] T. Ureshino, T. Yoshida, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324–14326.

^[190] M. Murata, M. Takizawa, H. Sasaki, Y. Kohari, H. Sakagami, T. Namikoshi, S. Watanabe, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 857–859.

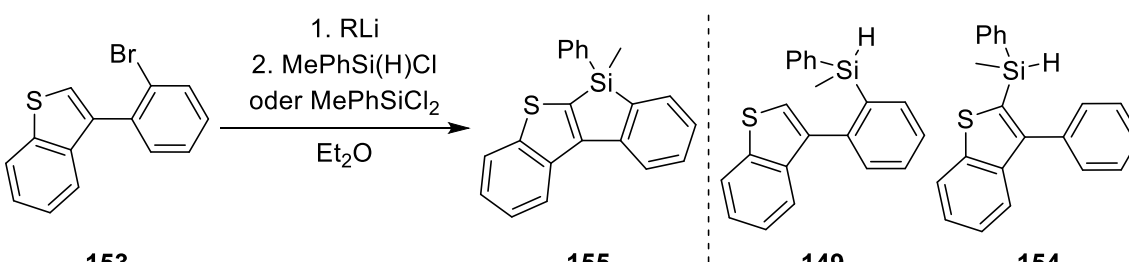
^[191] Y. Liang, W. Geng, J. Wei, Z. Xi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1970–1973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1934–1937.

wurden durch Verwendung von C3-arylierten Indolen auch die entsprechenden stickstoffhaltigen Analoga auf dieselbe Weise gebildet (nicht gezeigt).^[192]

6.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Das Benzothiophenosisilol **155** war bereits bei Behandlung des Bromids **153** mit 1.0 Äquivalenten *n*-Butyllithium und nachfolgender Reaktion mit einem Siliciumbiselektrophil in Spuren beobachtet worden (siehe Kapitel 5.3.3, Schema 5.12). Zur Optimierung der Darstellung von **155** wurde das Bromid **153** mit nun stöchiometrischen Mengen *n*-Butyllithium umgesetzt und anschließend Chlor(methyl)(phenyl)silan zugegeben (Tabelle 6.1, Eintrag 1). Allerdings wurde bei dieser Reaktionsführung ein Großteil des Startmaterials **153** zurückerhalten.

Tabelle 6.1: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese von **155**.^a

							
Eintrag	RLi	Temperatur	Zeit	Elektrophil	Temperatur	Zeit	Ausbeute ^b
1	<i>n</i> BuLi (2.2 Äquiv.)	−78°C → −20°C	4 h	MePhSi(H)Cl (1.3 Äquiv.)	−78°C → RT	19 h	18% ^c
2 ^d	<i>t</i> BuLi (3.0 Äquiv.)	−78°C → −25°C	1.5 h	MePhSi(H)Cl (1.3 Äquiv.)	−78°C → RT	18 h	— ^e
3	<i>n</i> BuLi (2.2 Äquiv.)	RT	4 h	MePhSi(H)Cl (1.3 Äquiv.)	RT	3 d	72%
4	<i>n</i> BuLi (2.2 Äquiv.)	RT	4 h	MePhSiCl ₂ (1.3 Äquiv.)	RT	16 h	85%

^a Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 10 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). ^b Isolierte Ausbeute nach Flashchromatografie an Kieselgel. ^c Unvollständiger Umsatz von **153**. ^d Durchgeführt mit THF als Lösungsmittel. ^e Hydrodehalogeniertes Startmaterial und die Hydrosilane **149** und **154** wurden vorwiegend erhalten.

^[192] a) Y. Liang, S. Zhang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9204–9207; b) W. Hao, W. Geng, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2605–2612.

Die Ausbeute des gewünschten Produkts konnte auch durch die Verwendung von *tert*-Butyllithium (Eintrag 2) nicht verbessert werden. Hierbei bildeten sich zusätzlich erneut die bereits zuvor beobachteten Hydrosilane **149** und **154** als Nebenprodukte. Schließlich konnte durch Anheben der Reaktionstemperatur für beide Schritte das Silol **155** in 72% erhalten werden (Eintrag 3). Eine weitere Verbesserung wurde durch Verwendung eines Dichlorsilans erzielt (Eintrag 4). Dabei erleichtert sich insbesondere die Aufreinigung des Produktes, da die ähnlich polaren Hydrosilane **149** und **154** nicht gebildet werden. Die Sicherung der Molekülstruktur von Silol **155** gelang durch röntgenografische Analyse (Abbildung 6.1).

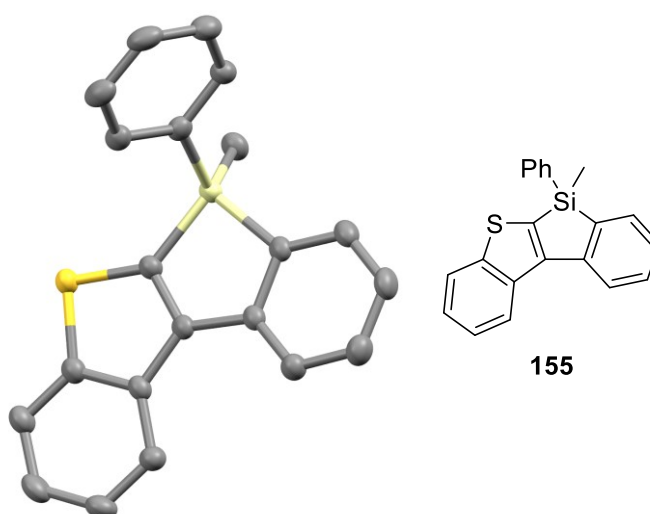
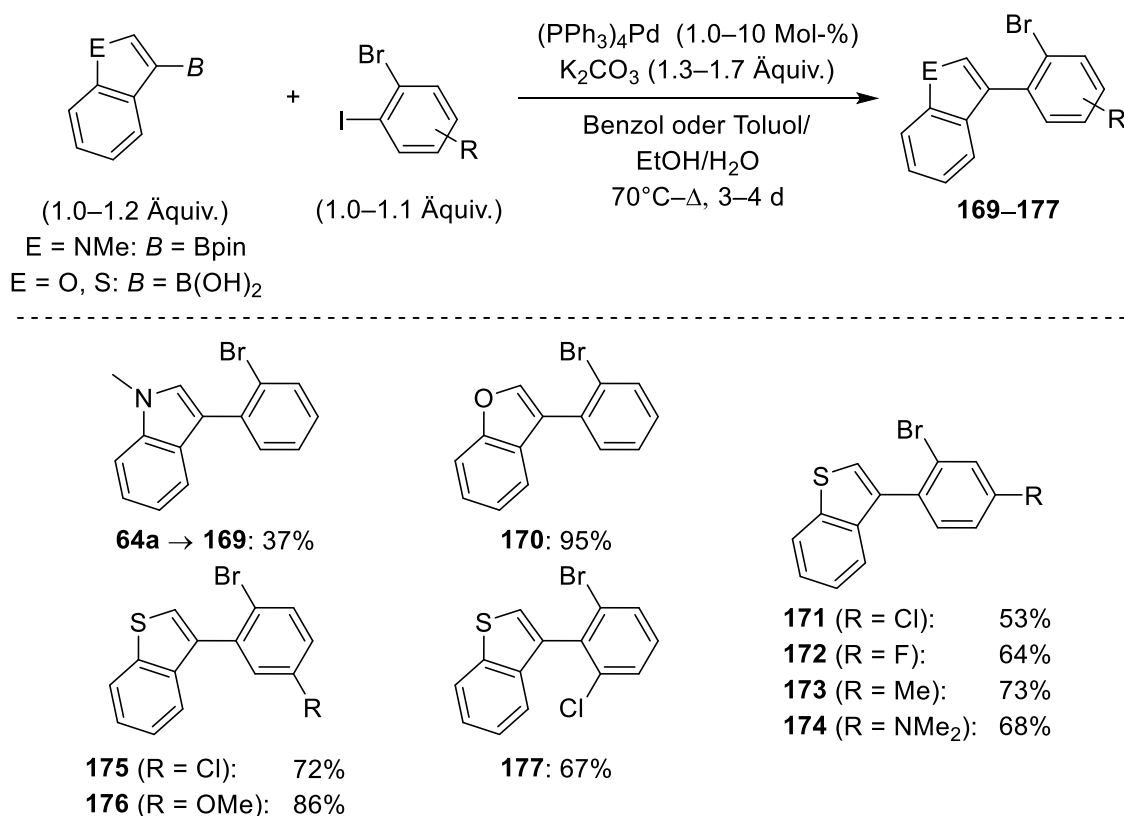


Abbildung 6.1: Molekülstruktur des Benzothiophen-silols **155**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

6.3 Darstellung der Substrate

Nach erfolgreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden unterschiedliche *ortho*-bromierte Heteroarylbenzolderivate als Edukte für die Cyclisierung dargestellt. Dies erfolgte in der Regel durch SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung der entsprechenden Arylboronsäuren oder Boronsäureester mit Arylbromiden (Schema 6.3) unter Verwendung von $(PPh_3)_4Pd$ als Katalysator. Zunächst lag der Schwerpunkt auf der Einführung unterschiedlicher Heteroatome im fünfgliedrigen Ringsystem. Das gelang durch SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung des Indolderivats **64a** bzw. der gezeigten Benzofuranylboronsäure. Während die Ausbeute für den Stickstoffheterocyclus **169** moderat blieb, wurde das Benzofuranderivat **170** in hoher Ausbeute isoliert. Anschließend wurden unterschiedliche Elektrophile unter Verwendung von

Benzothiophen-3-ylboronsäure als Nukleophil eingesetzt. Mit funktionellen Gruppen in *para*-Position zur neu gebildeten C–C-Bindung wurden für die Cyclisierungsvorläufer **171–174** zufriedenstellende Ausbeuten erzielt. Ein ähnliches Ergebnis lieferten in 4-Position chlor- und methoxysubstituierte Aryliodide, die zu den Benzothiophenen **175** und **176** führten. Schließlich wurde das *ortho*-disubstituierte Derivat **177** ebenfalls durch eine SUZUKI–MIYAUURA-Kupplung dargestellt.

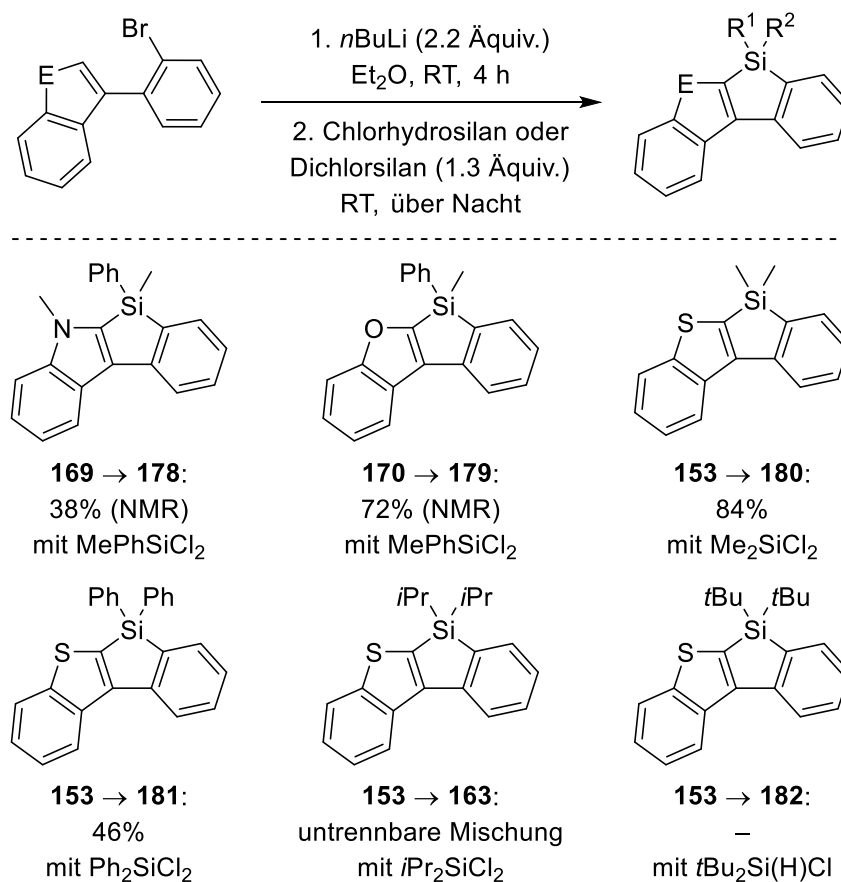


Schema 6.3: Darstellung der Substrate durch SUZUKI–MIYAUURA-Kupplung.

6.4 Darstellung von Benzothiophenosisilolen und verwandten Systemen

Die für das Substrat **153** erarbeiteten Reaktionsbedingungen wurden nun auf die Indol- und Benzofuransysteme in **169** und **170** angewendet (Schema 6.4). Die Silolderivate **178** und **179** wurden zwar gebildet. Aufreinigungsversuche für diese Derivate schlugen jedoch fehl, sodass hierfür lediglich NMR-Ausbeuten von 38% bzw. 75% angegeben werden können. Erfolgreicher gestaltete sich die Variation des Substitutionsmusters am Siliciumatom. Mit Dichlordimethylsilan wurde das Silol **180** in guter Ausbeute von 84% erhalten. Mit geringerer Ausbeute, womöglich aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des Dichlordiphenylsilans

als Elektrophil, wurde **181** isoliert. In diesem Fall wurde die Molekülstruktur durch röntgenografische Analyse gesichert (Abbildung 6.2, links).



Schema 6.4: Variation der 5-gliedrigen Heterocyclen und der Substituenten am Siliciumatom.

Versuche zur Isolierung der Silole **163** sowie **182** schlugen dagegen fehl. Unter Verwendung von Dichlordiisopropylsilan bildete sich zwar das gewünschte Silol, allerdings konnte es nur in Mischung mit nicht charakterisierten Nebenprodukten erhalten werden. Die Darstellung von **182** gelang dagegen nicht, was sich möglicherweise auf den höheren sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen am Chlorhydrosilan zurückführen lässt.

Dichlor(methyl)(phenyl)silan hatte sich als geeignetes Elektrophil entpuppt, weshalb es nun zur Synthese unterschiedlich funktionalisierter Benzothiophenosilole angewendet wurde (Schema 6.5). Es stellte sich heraus, dass sowohl elektronenziehende (**171** → **183** und **172** → **184**) als auch elektronenschiebende Gruppen (**173** → **185** und **174** → **186**) im Substrat toleriert werden. Die Silole wurden jeweils in hohen Ausbeuten isoliert.

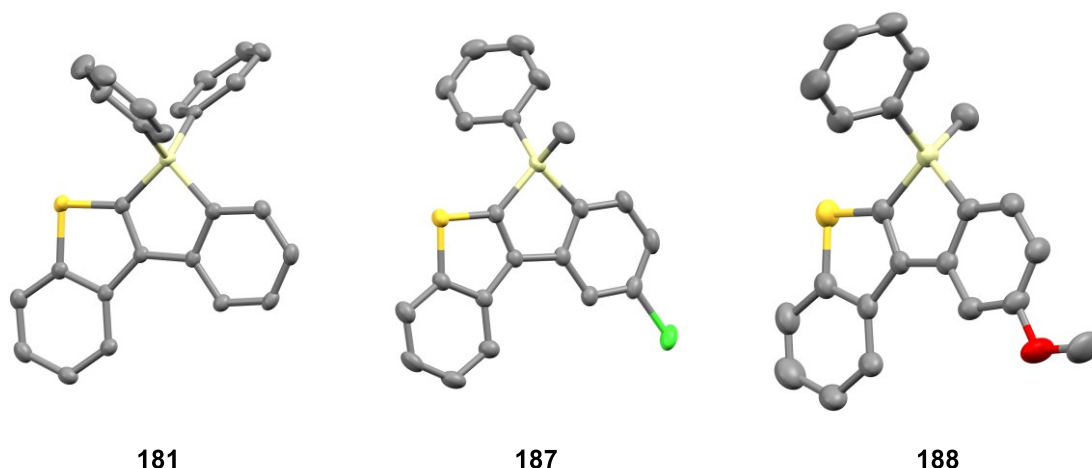
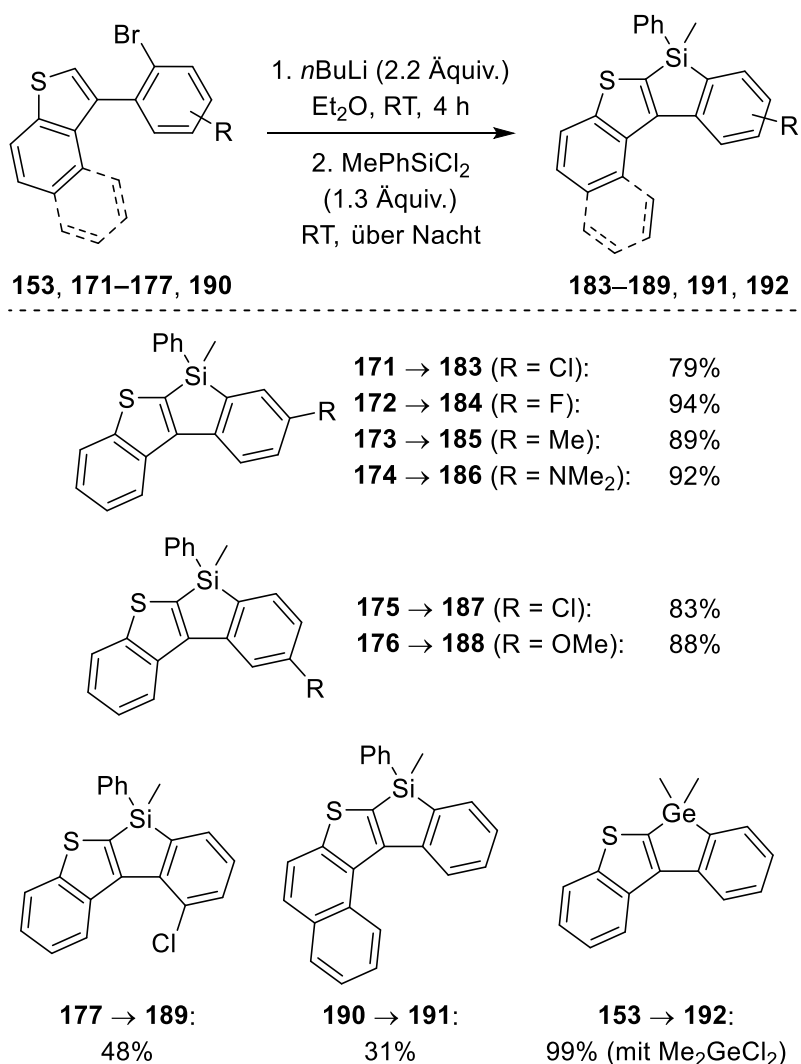


Abbildung 6.2: Molekülstrukturen der Benzothiophenosisilole **181**, **187** und **188**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Auch Derivate mit einem Chlor- (**175** → **187**) und Methoxysubstituenten (**176** → **188**) in *para*-Position zur neu gebildeten Si–C-Bindung unterliefen die Transformation problemlos. Für die Silole **187** und **188** wurde erneut die Molekülstruktur röntgenografisch gesichert (Abbildung 6.2, Mitte und rechts). Darüber hinaus wurde ein Chlorsubstituent in C10-Position toleriert (**177** → **189**). Auch das Naphthosilolothiophen **191** wurde ausgehend von **190**^[193] erhalten. In diesen Fällen brach jedoch die Ausbeute auf 48% bzw. 31% ein. Schließlich reagierte **153** bei Verwendung eines Dichlorgermans statt des Siliciumelektrophils quantitativ zum entsprechenden Germol **192**.^[194]

^[193] GLADIALI beschrieb die Synthese sowie die zweifache Lithiierung von **190**, wobei das Dilithiumsalz anschließend zur Synthese bidentater Phosphinliganden genutzt wurde: T. Benincori, S. Gladiali, S. Rizzo, F. Sannicolò, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5940–5942.

^[194] TAKAI und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von **192** unter Verwendung des WILKINSON-Katalysators: M. Murai, K. Matsumoto, R. Okada, K. Takai, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6492–6495.



Schema 6.5: Synthese funktionalisierter Benzothiophenosilole und eines Germols.

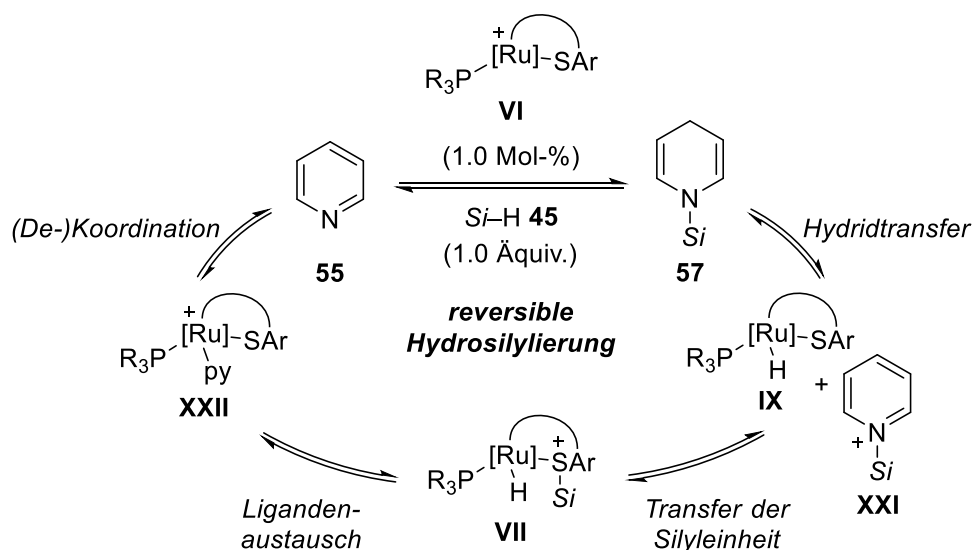
6.5 Fazit

Durch die stöchiometrische Synthese von Benzothiophenosilolen gelang ein synthetisch sehr einfacher Zugang zu relativ komplexen Systemen. Die Cyclisierungsvorläufer sind dabei in den meisten Fällen durch SUZUKI–MIYAUURA-Kupplung kommerziell erhältlichere Startmaterialien darstellbar. Diverse Substituenten am Grundgerüst wurden toleriert, und auch die grundsätzliche Anwendbarkeit auf stickstoff- und sauerstoffhaltige Heteroarylsysteme wurde gezeigt. Auch wenn stöchiometrische Mengen von Organometallreagenzien benötigt werden, überzeugt doch die Einfachheit der Methode zum Aufbau von benzanellierten Thiophenosilolen in nur einem Syntheseschritt.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwendung von Metallthiolatkomplexen in der bifunktionellen Katalyse – insbesondere zur kooperativen Aktivierung von Hydrosilanen – war in der Literatur nur begrenzt beschrieben und asymmetrische Umsetzungen mit diesem Strukturmotiv nahezu unbekannt.^[92,152] Die vorliegende Arbeit widmete sich dem Ziel der Darstellung neuartiger Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe und deren Einsatz in asymmetrischen Reduktionen und dehydrierenden Silylierungen.

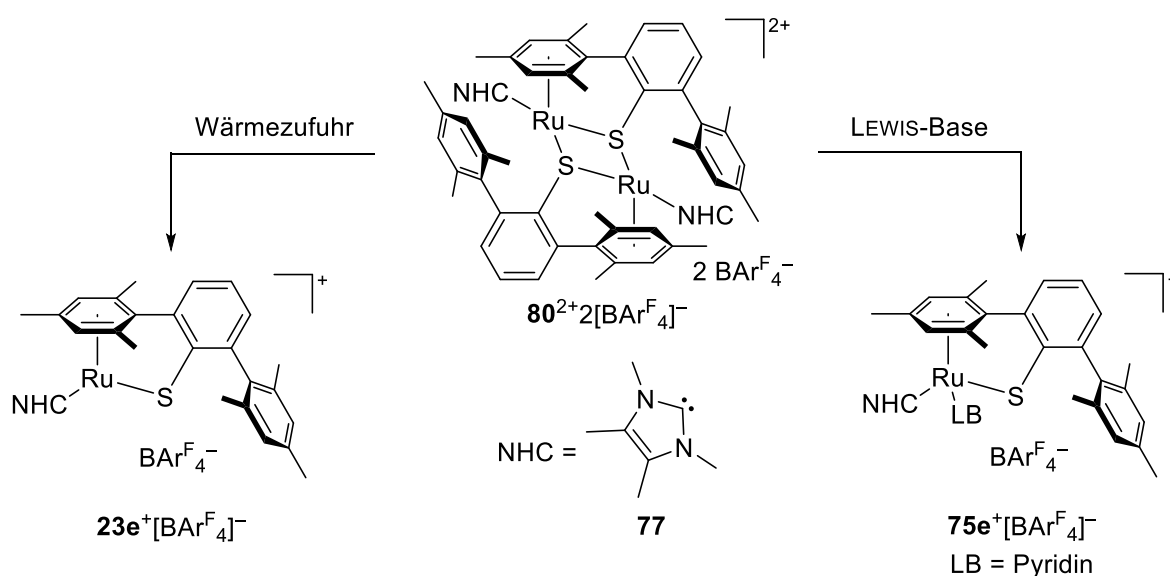
Dazu wurde als Grundlage zunächst der Mechanismus der Pyridinhydrosilylierung mit **23a**⁺[BAR^F₄][–] detailliert analysiert. Die unabhängige Synthese zuvor postulierter Intermediate sowie die NMR-spektroskopische Untersuchung stöchiometrisch durchgeführter Experimente erlaubte eine Verfeinerung des bisher vorgeschlagenen Katalysezyklus (Schema 7.1). Insbesondere wurde das Pyridinaddukt **XXII**, gebildet ausgehend vom Katalysator **VI**, als wesentliches Intermediat identifiziert. Darüber hinaus bestätigte sich die Beteiligung der zuvor angenommenen Komplexe **VII** und **IX** und die Reversibilität der einzelnen Schritte sowie der Gesamtreaktion wurde belegt.



Schema 7.1: Nachgewiesene Intermediate der reversiblen Hydrosilylierung von Pyridin (**55**) mit **23a**⁺[BAR^F₄][–].

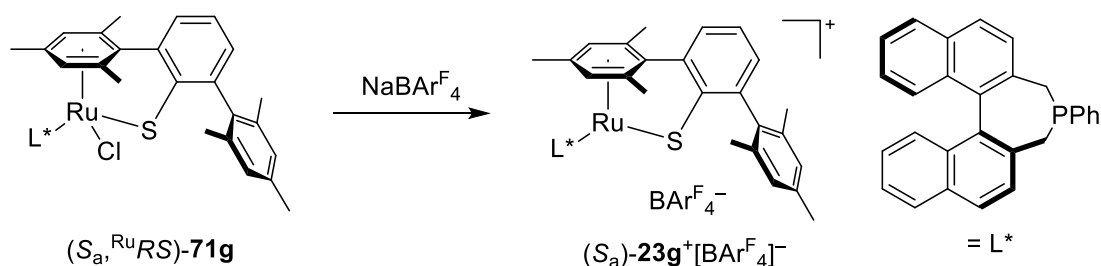
Anschließend wurde die Eignung von NHC-Liganden als Alternative zu den bisher verwendeten Phosphinliganden für die kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe überprüft. Im Unterschied zu den bekannten Komplexen wurde eine Dimerisierung zu einem dikationischen Komplex entdeckt. Anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen ließ sich feststellen, dass die Dissoziation in das aktive Monomer entweder durch thermische

Aktivierung oder LEWIS-basische Substrate erfolgen kann (Schema 7.2). Erst dann kann kooperative Si–H-Bindungsspaltung in Analogie zu bekannten Ruthenium(II)-Thiolatkomplexen dieses Typs erfolgen. Der Vorteil gegenüber den phosphinhaltigen Katalysatoren besteht in der Luftstabilität des Dimers $80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$. Aufgrund der koordinativ abgesättigten Rutheniumzentren ist der Komplex ohne weitere Vorkehrungen auch an Luft lagerbar. Die Nützlichkeit dieses dikationischen Komplexes wurde anhand verschiedener, für die phosphinhaltigen Komplexe entwickelter Umsetzungen gezeigt. Beispielsweise eignet sich $80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zur dehydrierenden Silylierung von Indolderivaten oder zur 1,4-Reduktion von Pyridin (**55**). 4-Substituierte Pyridine konnten jedoch nicht erfolgreich zum 1,4-Dihydropyridin umgesetzt werden (nicht gezeigt). Aufgrund dessen wurden chirale NHC-Liganden in den folgenden Untersuchungen zu chiralen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexen ausgeschlossen.



Schema 7.2: Luftstables Rutheniumdimer $80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und Aufbrechen bei Wärmezufuhr (links) oder mit einer LEWIS-Base (rechts) zu katalytisch aktiven Komplexen.

Stattdessen fanden ausgewählte chirale Phosphine Anwendung in der Synthese der Ruthenium(II)-Chloride, die als Vorläufer der katalytisch aktiven, kationischen Komplexe dienen. Dies gelang für unterschiedlich substituierte Phosphepinliganden und auch ein phosphorstereogenes Phosphin, während ein entsprechender Chloridkomplex mit einem sauerstoffhaltigen Phosphinliganden nicht gebildet wurde. Die Verwendung chiraler Liganden erlaubte, die konfigurative Stabilität am Rutheniumzentrum als zweites chirales Element im Molekül zu untersuchen. Für die Komplexe ($S_{\text{a}},^{\text{Ru}}RS$)-**70g** und ($S_{\text{a}},^{\text{Ru}}RS$)-**70h** wurde eine Isomerisierung am Rutheniumzentrum belegt. Die Darstellung der kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe gelang beispielsweise für (S_{a})-**23g** $^{+}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (Gleichung 7.1).



Gleichung 7.1: Synthese von $(S_a)\text{-}23g^+[BARF_4]^-$ als Beispiel für chirale, katalytisch aktive Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe.

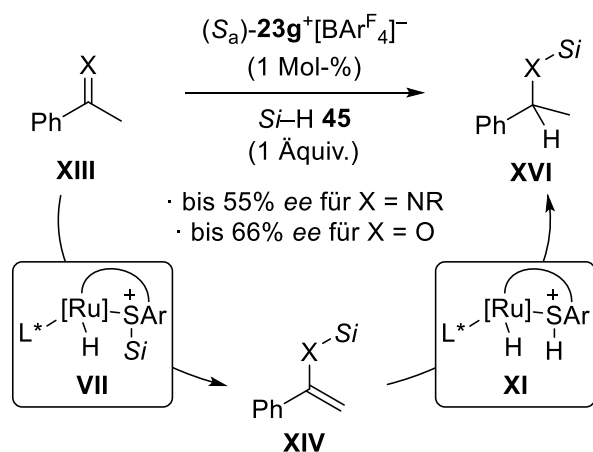
Deren Anwendung in der 1,4-Hydrosilylierung prochiraler Pyridinderivate war jedoch erfolglos. Das Dihydropyridin **58dc** wurde zwar mit verschiedenen Vertretern der chiralen



Abbildung 7.1: Dihydropyridin **58dc**.

Komplexe $23^+[BARF_4]^-$ gebildet, aber ein Enantiomerenüberschuss nicht erhalten (Abbildung 7.1). Auch unter Variation der Reaktionsbedingungen oder ausgehend von einem prochiralen Isochinolin als Substrat wurde lediglich racemische Produktbildung festgestellt. Als hauptsächliches Problem erwies sich in diesen Umsetzungen die chemischen Instabilität der Dihydropyridine gegenüber Wasser und Luft, die die Feststellung des erhaltenen Enantiomerenüberschusses erschwerte. Im

Gegensatz dazu wurden bei der Reduktion von Ketiminen und Ketonen mit Hydrosilanen unter Verwendung von $(S_a)\text{-}23g^+[BARF_4]^-$ Enantiomerenüberschüsse von bis zu 55% bzw. 66% erzielt (Schema 7.3). Das entspricht gegenwärtig den höchsten Enantiomerenüberschüssen, die unter Verwendung von Metallthiolatkomplexen in der bifunktionellen Katalyse erzielt wurden.

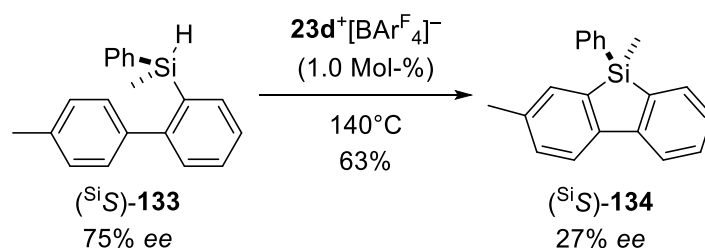


Schema 7.3: Anwendung von $(S_a)\text{-}23g^+[BARF_4]^-$ in der aufeinanderfolgenden Si-H- und H-H-Bindungsaktivierung zur formalen Hydrosilylierung von Ketiminen und Ketonen.

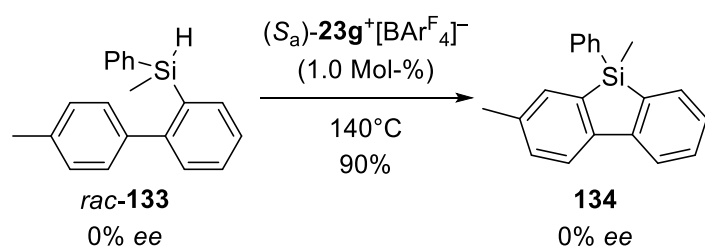
Konstante Enantioselektivitäten wurden auch bei unterschiedlichem Reaktionsfortschritt festgestellt. Damit kann das Auftreten von Konkurrenzreaktionen, die in ähnlichen Umsetzungen beobachtet wurden und zu umsatzabhängigen Enantiomerenüberschüssen führten, ausgeschlossen werden. Auch unter Berücksichtigung vorangegangener Arbeiten lässt sich damit die Bildung von *N*-silylierten Aminen und Silylethern aus Ketiminen und Ketonen als eine Folge von dehydrierender Kupplung und anschließender Hydrierung der elektronenreichen Doppelbindung zusammenfassen. Auf die kooperative Bindungsaktivierung des Hydrosilans zur Bildung des Hydrosilanaddukts **VII** folgt die von Diwasserstoff zur Erzeugung des Addukts **XI**.

Die asymmetrische Synthese von Dibenzosilolen wurde auf zwei Wegen verfolgt. Einerseits gelang die Darstellung von (^{Si}S)-**134** aus dem entsprechenden enantiomerenangereicherten Hydrosilan (^{Si}S)-**133** (75% ee) mit dem achiralen Katalysator **23d**⁺[BAR^F₄][–] (Schema 7.4, oben). Eine teilweise Racemisierung am Siliciumatom konnte in dieser substratkontrollierten Umsetzung jedoch nicht verhindert werden, sodass 27% ee des Dibenzosilols (^{Si}S)-**134** erhalten wurden.

Substratkontrollierte Reaktion:



Katalysatorkontrollierte Reaktion:

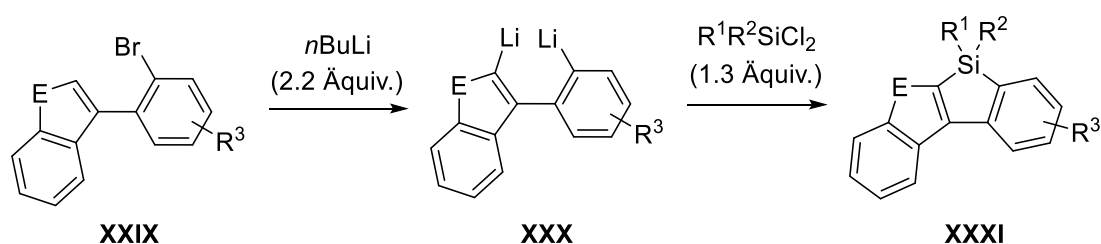


Schema 7.4: Versuche zur enantioselektiven Synthese des Dibenzosilols **134** mit **23d**⁺[BAR^F₄][–] (oben) und (*S*_a)-**23g**⁺[BAR^F₄][–] (unten).

Nicht erfolgreich gestalteten sich Versuche zur dynamischen kinetischen Racematspaltung ausgehend vom racemischen Hydrosilan *rac*-**133** mit dem chiralen Katalysator (*S*_a)-**23g**⁺[BAR^F₄][–] (Schema 7.4, unten). Möglicherweise lässt sich das Ausbleiben von Enantioselektivität auf die hohe Reaktionstemperatur zurückführen. Versuche zur

Verringerung der Reaktionstemperatur – unter anderem unter Verwendung elektronenreicherer Systeme wie Benzothiophen – führten jedoch nicht zum Erfolg.

Allerdings wurde im Zuge der Synthese von Vorläufern für die angesprochenen Benzothiophenosilole eine alternative, stöchiometrische Methode für deren Synthese gefunden. Durch Deprotonierung und Halogen–Metall-Austausch ausgehend von den monobromierten Vorläufern **XXIX** ließen sich die entsprechenden Dilithiumsalze **XXX** bilden (Schema 7.5). Die Umsetzung mit geeigneten Biselektrophilen führte zu einer breiten Palette an Benzothiophenosilolen **XXXI** und einem analogen Germol in meist sehr guten Ausbeuten. Die grundsätzliche Eignung der Methode wurde auch für Indol und Benzofuran gezeigt.



Schema 7.5: Darstellung von Benzothiophenosilolen durch doppelte Lithiierung. E = S, NMe, O.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE

Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizten Glasapparaturen unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff, getrocknet mit KC-Trockenperlen® Orange oder Phosphorpentoxid) oder in einer Glovebox des Typs MB-Labstar der Fa. *MBraun* unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zur Reinigung über Nacht in ein *i*PrOH/KOH-Bad eingelegt, anschließend mit deionisiertem Wasser (H₂O) gespült und bei 120°C getrocknet. Nach Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen wurden die Glasgeräte mit Königswasser (konzentrierte wässrige HCl-Lösung und konzentrierte wässrige HNO₃-Lösung im Verhältnis 3:1) gespült. Für die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln durch Septen wurden mehrfach mit Schutzgas gespülte Einwegspritzen und -kanülen oder bei 120°C gelagerte Edelstahlkanülen verwendet. Feststoffe wurden im Schutzgasgegenstrom oder in Lösung zugegeben. Tieftemperaturreaktionen wurden entweder mit einem Eintauchkühler TC100E der Fa. *huber* oder in einem Aceton- bzw. Ethanol-trockeneisbad durchgeführt.

Lösungsmittel

Diethylether (Et₂O), Dichlormethan (CH₂Cl₂), *o*-Dichlorbenzol (*o*-Cl₂C₆H₄) und *n*-Pentan wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH₂ am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Tetrahydrofuran (THF) wurde über KOH abdestilliert, anschließend unter Stickstoffatmosphäre über Natrium mit Benzophenon als Indikator am Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung des Indikators abdestilliert. *n*-Hexan wurde unter Stickstoffatmosphäre über Kalium erhitzt und abdestilliert oder einer Lösungsmitteltrocknungsanlage des Typs MB-SPS-800 der Fa. *MBraun* entnommen. Benzol wurde einer Lösungsmitteltrocknungsanlage des Typs MB-SPS-800 der Fa. *MBraun* entnommen. Toluol wurde unter Stickstoffatmosphäre über Natrium am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Für Reaktionen und Extraktionen wurde deionisiertes Wasser verwendet. Die zur Extraktion und Flashchromatographie verwendeten technischen Lösungsmittel *tert*-Butylmethylether, Cyclohexan, CH₂Cl₂, *n*-Pentan und Essigsäureethylester wurden zuvor unter vermindertem Druck destilliert. Als Lösungsmittel für Reaktionen verwendetes Ethanol wurde in technischer Qualität bezogen. Zur Flashchromatographie verwendetes Toluol wurde in HPLC-Qualität bezogen. Für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurden Lösungsmittel entsprechenden Reinheitsgrades verwendet.

Physikalische Daten

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät Leica Galen III der Fa. *Wagner & Munz* bestimmt und sind nicht korrigiert.

Chromatographie

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

- Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bei UV-Absorption durch die Analyten.
- 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 Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.

Als stationäre Phase für die **Flashchromatographie** wurde Kieselgel Davisil LC60A (Korngröße 40–63 μm , Porengröße 60 Å) der Fa. *Grace GmbH* verwendet. Die Angaben im experimentellen Teil sind in der Form „(d $\times$ 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 wurde die folgende Methode 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 mittels **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie** (HPLC) wurden an einem Gerät Infinity 1290 oder 1200 Series der Fa. *Agilent Technologies* durchgeführt. Die als chirale stationäre Phase verwendeten Säulen sind jeweils angegeben.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Aufnahme der 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*. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei 300 K aufgenommen. Als Lösungsmittel dienen CDCl_3 , C_6D_6 , CD_2Cl_2 und $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den ^1H -NMR-Spektren auf die Resonanzlinie des im CDCl_3 enthaltenen CHCl_3 ($\delta = 7.26 \text{ ppm}$), des im C_6D_6 enthaltenen $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ($\delta = 7.16 \text{ ppm}$), des im

CD₂Cl₂ enthaltenen CDHCl₂ (δ = 5.32 ppm) oder auf die Resonanzlinien des im *o*-Cl₂C₆D₄ enthaltenen *o*-Cl₂C₆D₃H (δ = 6.94 ppm und 7.20 ppm) kalibriert. Die ¹³C-NMR-Spektren sind auf die jeweiligen Resonanzlinien des CDCl₃ (δ = 77.16 ppm), C₆D₆ (δ = 128.06 ppm) und CD₂Cl₂ (δ = 53.84 ppm) kalibriert.^[195] 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.^[196] Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Spinmultiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett), m (Multipllett) und m_c (zentrosymmetrisches Multipllett), wobei diese auch kombiniert wurden. Breite Signale wurden durch den der Abkürzung der Spinmultiplizität nachgestellten Index „br“ gekennzeichnet. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt und bei nicht zentrosymmetrischen Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Zuweisung der Signale bezieht sich auf die Bezifferung der Strukturen in den Abbildungen und wurde durch Korrelationsspektren (¹H/¹H-COSY-, ¹H/¹H-NOESY-, ¹H/¹H-TOCSY-, ¹H/¹³C-HMQC-, ¹H/¹³C-HSQC- und ¹H/¹³C-HMBC-NMR-Spektren) unterstützt. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit Sternen (*, ** usw.) gekennzeichnet. Wenn nicht anders angegeben, sind in C₂-symmetrischen Phosphepin-Derivaten die mit „'“ gekennzeichneten Atome generell mit solchen derselben Nummerierung ohne Kennzeichnung vertauschbar. Diastereotope Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome wurden mit „A“ und „B“ bezeichnet, wobei „A“ für das hochfeld- und „B“ für das tieffeldverschobene Proton steht. Der Zusatz „Ar“ bezeichnet nicht näher zugeordnete Wasserstoffatome oder Kohlenstoffatome eines aromatischen Systems. Ausbeuten- und Umsatzbestimmungen mittels NMR-Spektroskopie erfolgten mit Hilfe des internen Standards Toluol. Um eine genauere Integration in den ¹H-NMR-Spektren zu erhalten, wurden die Messungen mit einer Relaxationsverzögerungszeit von 32 s durchgeführt.

Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektrometrischen Analysen wurden von der Abteilung für Massenspektrometrie am *Institut für Chemie der Technischen 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 bei der Beschreibung

^[195] 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.

^[196] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795–1818.

der Experimente angegeben. GC-MS-Messungen wurden an einem Gerät des Typs 5975C der Fa. *Agilent Technologies* mit Elektronenstoßionisation (EI) durchgeführt. Die GC-Einheit war 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.

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Infrarotspektren wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer des Typs Cary 630FT-IR der Fa. *Agilent* aufgenommen. Der Analyt wurde hierbei direkt mittels einer ATR-Einheit vermessen. In der Auswertung erfolgt die Angabe charakteristischer Banden.

Drehwerte

Drehwerte optisch aktiver Substanzen wurden mit einem Polarimeter Polartronic H532 der Fa. *Schmidt+Haensch* ermittelt. Die Analyten wurden als Lösung in dem angegebenen Lösungsmittel in 1-dm-Küvetten vermessen. Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ wurden nach folgender Formel 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 Kristallstrukturbestimmung am *Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin* durchgeführt. Hierbei wurde ein *Oxford Diffraction XCalibur* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem *Sapphir* CCD Detektor und graphitmonochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å) oder ein *Agilent SuperNova* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem CCD Flächendetektor Atlas und 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-Daten erfolgte mit dem Programm EZChrom Elite Compact der Fa. *Agilent Technologies*. NMR-Daten wurden mit dem Programm Topspin der Fa. *Bruker* ausgewertet. Für die Aufnahme und Analyse der GC-MS-Daten diente das Programm Enhanced ChemStation der Fa. *Agilent Technologies*. Für die Aufnahme und Analyse der HPLC-Daten diente das Programm 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 die Programme Microlab und Agilent Resolutions Pro 5.2.0 der Fa. *Agilent Technologies* verwendet. Die Erstellung von Schemata für die vorliegende Dissertation erfolgte mit dem Programm ChemBioDraw der Fa. *CambridgeSoft*. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde zur Datensammlung das Programm CrysAlis CCD verwendet, für die Zelloptimierung und Datenkomprimierung das Programm CrysAlis PRO.^[197] Das Programm SHELXS-97^[198] diente zur Strukturlösung und SHELXL-97^[199] wurde für die Optimierung der Struktur verwendet. Die Position der Wasserstoffatome wurde berechnet und deren Temperaturfaktoren isotrop verfeinert. Zur grafischen Darstellung wurden die Programme Mercury 3.1.1^[200] und POV-Ray^[201] verwendet.

Literaturbekannte Synthesevorschriften und Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt: 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiol (HSdmp, **193**),^[202] Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymen)ruthenium(II)] (**194**),^[203] NaBArF₄,^[204] Diphenylphosphinoxid (**110**),^[205] 3-Brom-4-iod-*N,N*-dimethylanilin,^[206] 4-Brom-3-iodanisol,^[207] 1-(2-Bromphenyl)naphtha[2,1-*b*]thiophen

[197] Agilent CrysAlis PRO, **2014**, Agilent Technologies, Yarnton, UK.

[198] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.

[199] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

[200] Cambridge Crystallographic Data Centre:
<http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx>.

[201] Persistence of Vision Pty. Ltd. <http://povray.org>.

[202] a) C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162–3165; b) A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455–1458; c) J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1248–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1178–1180.

[203] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233–241.

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

[205] A. A. Bobrikova, M. P. Koroteev, A. M. Koroteev, Yu. V. Nelyubina, E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57*, 2021–2027.

[206] R. Shintani, N. Misawa, R. Takano, K. Nozaki, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2660–2665.

[207] T. Jensen, H. Pedersen, B. Bang-Andersen, R. Madsen, M. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 902–904; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 888–890.

(**190**).^[193] Folgende Verbindungen wurden zur Verfügung gestellt: $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$,^[208] Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,^[172d,209] 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**77**),^[126b] [1,1'-Biphenyl]-2-yl(methyl)(phenyl)silan (**83**),^[70] die Ketimine (*E*)-**30a–e** sowie (*E*)-**123**,^[210] Cyclohexa-2,5-dien-1-yltrimethylsilan (**121**),^[154a] 1,5-Dimethoxycyclohexa-1,4-dien (**122**),^[211] Dichlor(menthyloxy)(phenyl)silan **138**,^[173] Tris(pentafluorphenyl)boran.^[212]

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.

^[208] a) K. Mütter, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2014**; b) V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694; c) W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2726–2728.

^[209] V. H. G. Rohde, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2016**.

^[210] a) J. Hermeke, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2015**; b) T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2289–2292.

^[211] I. Gbara-Haj-Yahia, G. Zvilichovsky, N. Seri, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4135–4139.

^[212] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, 24, 4760–4773.

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ruthenium(II)-Chloridkomplexen ausgehend von 193 und 194 (AAV 1)

In Anlehnung an eine Vorschrift von OHKI und TATSUMI^[40] wird 2,6-Dimesitylphenylthiol (**193**, 2.0 Äquiv.) in einem SCHLENK-Kolben in entgastem THF gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. Anschließend wird *n*BuLi (2.0–2.7M in Hexanfraktion, 2.0 Äquiv.) zugetropft, bis eine leichte Gelbfärbung auftritt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für die angegebene Zeit gerührt. In einem zweiten SCHLENK-Kolben wird das Rutheniumdimer **194** (1.0 Äquiv.) in entgastem THF suspendiert und die Mischung auf 0°C gekühlt. Die Thiolatlösung wird mit einer Spritze zur Suspension hinzugefügt und die erhaltene Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für die angegebene Zeit gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die Suspension wird über eine SCHLENK-Fritte filtriert und zum Filtrat der entsprechende Ligand (1.0–4.0 Äquiv.) hinzugefügt. Die Suspension wird bei der angegebenen Temperatur für die angegebene Zeit gerührt. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgt durch Kristallisation oder Flashchromatographie an Kieselgel.

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe (AAV 2)

Gemäß einer Vorschrift von OHKI und TATSUMI^[40] werden in einer Glovebox der entsprechende Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70** (1.0 Äquiv.) und NaBARF₄ (1.0–1.3 Äquiv.) in CH₂Cl₂ suspendiert. Die Reaktionsmischung wird bei der angegebenen Temperatur die entsprechende Zeit gerührt. Nach Filtration über einen PTFE-Spritzenfilter mit CH₂Cl₂ und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex als blaugrüner oder brauner Feststoff erhalten.

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Silylpyridiniumionen (AAV 3)

In einer Glovebox wird $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (1.0 Äquiv.) in einem 2-mL-Gewindeglas in C_6D_6 (~0.1 mL) suspendiert. Das entsprechende Hydrosilan (1.4 Äquiv.) wird als Lösung in C_6D_6 (~0.1 mL) zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur 5 min gerührt. Die Phasen werden getrennt und die untere Phase mit C_6D_6 (~0.1 mL) gewaschen. Pyridin (**55**, 1.2 Äquiv.) wird als Lösung in C_6D_6 (~0.1 mL) hinzugefügt und die Emulsion für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und die untere Phase mit C_6D_6 (2×0.1 mL) gewaschen. Das *N*-Silylpyridiniumion wird als farbloses bis gelbliches Clathrat erhalten.

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Silyl-1,4-dihydropyridinen (AAV 4)

In einer Glovebox werden das entsprechende Pyridinderivat (1.0 Äquiv.) und das angegebene Hydrosilan (1.0–10 Äquiv.) und – wenn angegeben – das Lösungsmittel in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt. Der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (1.0 Mol-%) wird hinzugefügt bzw. *in situ* gebildet. Die Reaktionsmischung wird bei der angegebenen Temperatur die angegebene Zeit gerührt. Anschließend wird mit Cyclohexan oder einer Mischung aus Cyclohexan, *tert*-Butylmethylether und Triethylamin (80:5:1) verdünnt und die Suspension mit den entsprechenden Lösungsmitteln über Celite® und Kieselgel filtriert. Das Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck liefert das Dihydropyridin als gelbliches Öl.

2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ruthenium(II)-Chloridkomplexen ausgehend von Rutheniumkomplex **79** (AAV 5)

In Anlehnung an eine Vorschrift von OHKI und TATSUMI^[40] wird in einer Glovebox der Rutheniumkomplex **79** (1.0 Äquiv.) mit dem entsprechenden Liganden (1.0 Äquiv.) in einem SCHLENK-Rohr vorgelegt und Toluol (3–5 mL) hinzugefügt. Das SCHLENK-Rohr wird außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler verbunden und die Suspension bei der angegebenen Temperatur die entsprechende Zeit gerührt. Die

Aufreinigung der Rohprodukte erfolgt durch Kristallisation oder Flashchromatographie an Kieselgel.

2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese benzanellierter Silole (AAV 6)

In einer Glovebox wird eine Lösung des Hydrosilans (1.0 Äquiv.) und – wenn angegeben – Norbornen (**141**, 1.4–2.2 Äquiv.) im angegebenen Lösungsmittel (0.1–0.2 mL) in ein 35-mL-Mikrowellengefäß überführt. Der entsprechende kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (1.0–3.0 Mol-%) wird hinzugegeben bzw. *in situ* gebildet und das Gefäß verschlossen. In einer Mikrowelle wird das Gemisch auf die angegebene Temperatur erwärmt. Anschließend wird – wenn angegeben – die Verschlusskappe des Gefäßes mit einer Kanüle perforiert. Die Reaktionsmischung wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur in der Mikrowelle gerührt. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel.

2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Ketiminen (AAV 7)

Das Ketimin (1.0 Äquiv.) wird zu einer Mischung aus NaBAR^F₄ (1.0 Mol-%) und dem entsprechenden Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70** (1.0 Mol-%) oder dem vorgebildeten kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAR^F₄][–] (1 Mol-%) gegeben. Das entsprechende Hydrosilan oder Surrogat (1.0 Äquiv.) und – im Falle fester Hydrosilane – Benzol (0.1 mL) werden hinzugefügt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur für die angegebene Zeit gerührt und anschließend Cyclohexan (0.5 mL) zugefügt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel.

2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Acetophenon (**1**) (AAV 8)

In einem 2-mL-Gewindeglas wird Acetophenon (**1**, 24 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) vorgelegt und der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAR^F₄][–] (3 mg, 2 µmol, 1 Mol-%) zugegeben. Das Gefäß wird fest verschlossen und das entsprechende Hydrosilan (0.20

mmol, 1.0 Äquiv.) mit einer Hamilton®-Spritze rasch durch das Septum des Gefäßverschlusses zugegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur für die angegebene Zeit gerührt und anschließend mit Cyclohexan verdünnt. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel.

2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur SUZUKI–MIYAUURA-Kupplung von (Hetero-)Arylboronsäuren und Boronsäureestern (AAV 9)

In einem SCHLENK-Rohr werden die Boronsäure oder der Boronsäureester (1.0–1.2 Äquiv.), das entsprechende Aryliodid (1.0–1.1 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (1.0–10 Mol-%) und K_2CO_3 (1.3–1.7 Äquiv.) in einer entgasten Mischung aus Benzol oder Toluol, Ethanol und H_2O suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bis 4 d bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von H_2O beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether oder Cyclohexan (3 ×) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 oder MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel.

2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Optimierung der Synthese des Silols 155 (AAV 10)

In einem 10-mL-SCHLENK-Rohr wird das arylsubstituierte *o*-Brombenzolderivat **153** (73 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) vorgelegt und in Et_2O (1–2 mL) gelöst. Die Alkylolithiumverbindung (2.1–3.0 Äquiv.) wird bei der angegebenen Temperatur zugegeben und die erhaltene Mischung die entsprechende Zeit gerührt. Anschließend wird das Chlorhydrosilan (1.3 Äquiv.) oder Dichlorsilan (1.3 Äquiv.) bei der angegebenen Temperatur zugegeben und die Reaktionsmischung für 16 bis 72 h gerührt, wobei sie gegebenenfalls langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die Reaktion wird durch Zugabe von H_2O (5 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung der Rohprodukte durch Flashchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan) liefert das Silol **155** als farblose, viskose Flüssigkeit.

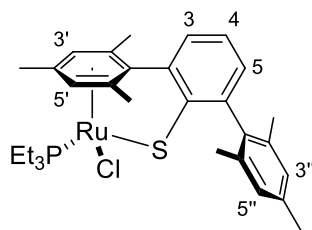
2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese anellierter Benzosilole (AAV 11)

In einem 10-mL-SCHLENK-Rohr wird das jeweilige *o*-Brombenzolderivat (1.0 Äquiv.) vorgelegt und in Et₂O (1–2 mL) gelöst. Bei Raumtemperatur wird *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 2.1–2.2 Äquiv.) zugegeben und die erhaltene Mischung 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Dichlorsilan (1.3 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von H₂O (5 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel.

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

3.1 Darstellung racemischer Ruthenium(II)-Chloridkomplexe

3.1.1 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido(triethylphosphino)ruthenium(II) (**70a**)



70a



$$M = 600.20 \text{ g/mol}$$

Gemäß AAV 1 wurde zur Darstellung des Rutheniumkomplexes **79** das Thiol **193** (693 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äquiv.) in THF (25 mL) mit *n*BuLi (2.2M in Hexanfraktion, 1.1 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) 45 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension des Rutheniumdimers **194** (612 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (20 mL) getropft und die erhaltene Mischung 2 h gerührt. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol (10 mL) und Filtration wurde zur erhaltenen Lösung von **79** Triethylphosphin (10 Gew.-% in *n*-Hexan, 6.3 mL, 3.5 mmol, 3.5 Äquiv.) gegeben und die erhaltene Suspension bei 65°C über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan (1:5) lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70a** (502 mg, 42%) als dunkelroten Feststoff.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.99–1.05 (m, 9H, CH_2CH_3), 1.73–2.00 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.82 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.97 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.05 (d, $J_{6'-\text{CH}_3, \text{P}} = 3.2 \text{ Hz}$, 3H, 6'-CH₃), 2.06 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 2.17 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.32 (s, 3H, 4''-CH₃), 5.18 (d, $J_{3'-\text{H}, \text{P}} = 4.6 \text{ Hz}$, 1H, 3'-H), 5.48 (s, 1H, 5'-H), 6.81 (dd, $^3J_{5-\text{H}, 4-\text{H}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J_{5-\text{H}, 3-\text{H}} = 1.8 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 6.91, 6.93 (2s, je 1H, 3''-H, 5''-H), 6.99 (dd, $^3J_{4-\text{H}, 3-\text{H}} = 7.0 \text{ Hz}$, $^3J_{4-\text{H}, 5-\text{H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7.00–7.02 (m, 1H, 3-H).

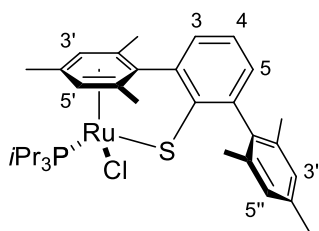
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 8.1 (d, $^2J_{\text{C}, \text{P}} = 4.3 \text{ Hz}$, 3C, CH_2CH_3), 17.1 (d, $J_{\text{C}, \text{P}} = 1.7 \text{ Hz}$, 6'-CH₃), 18.1, 18.2 (2s, 2C, 2'-CH₃, 4'-CH₃), 18.2 (d, $^1J_{\text{C}, \text{P}} = 27.8 \text{ Hz}$, 3C, CH_2CH_3),

20.3 (s, 2''-CH₃)*, 20.6 (s, 6''-CH₃)*, 21.3 (s, 4''-CH₃), 81.2 (s, C-2'), 84.9 (s, C-3'), 93.6 (s, C-4'), 94.9 (d, $J_{C,P} = 10.7$ Hz, C-6'), 101.8 (d, $J_{C,P} = 6.1$ Hz, C-5'), 109.1 (s, C-1'), 121.7 (s, C-4), 126.5 (s, C-3), 128.1, 128.3 (2s, 2C, C-3'', C-5''), 129.2 (s, C-5), 136.2 (s, C-2'')**, 136.5 (s, C-4''), 137.0, 137.0 (2s, 2C, C-2, C-6'')**, 138.3 (s, C-1''), 142.0 (s, C-6), 158.6 (s, C-1).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 22.0.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[40]

3.1.2 [2,6-η⁶:η¹-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido(tri-*iso*-propylphosphino)ruthenium(II) (70b)



70b

C₃₃H₄₆ClPRuS

M = 642.28 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde zur Darstellung des Rutheniumkomplexes **79** das Thiol **193** (447 mg, 1.29 mmol, 2.00 Äquiv.) in THF (10 mL) mit *n*BuLi (2.7M in Hexanfraktion, 0.48 mL, 1.3 mmol, 2.0 Äquiv.) 45 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension des Rutheniumdimers **194** (396 mg, 0.647 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (10 mL) getropft und die erhaltene Mischung 1 h gerührt. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol (6 mL) und Filtration wurde zur erhaltenen Lösung von **79** Triisopropylphosphin (10 Gew.-% in *n*-Hexan, 3.5 mL, 1.5 mmol, 2.3 Äquiv.) gegeben und die erhaltene Suspension bei 65°C über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus Cyclohexan/CH₂Cl₂ (5:1) lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70b** (618 mg, 75%) als dunkelroten Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.18–1.25 (m, 18H, CH(CH₃)₂), 1.82 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.99 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.03 (d, $J_{6'-CH_3,P} = 3.0$ Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.05 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 2.23 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.30 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.45–2.53 (m, 3H, CH(CH₃)₂), 5.34 (s, 1H, 5'-H), 5.43 (d, $J_{3'-H,P} = 3.2$ Hz, 1H, 3'-H), 6.82 (dd, $^3J_{5-H,4-H} = 7.2$ Hz, $^4J_{5-H,3-H} = 1.5$ Hz, 1H, 5-H), 6.88 (s, 1H,

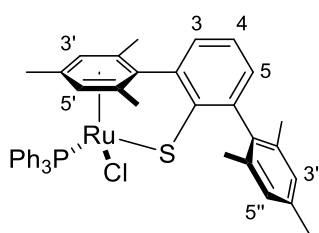
3''-H)**, 6.91 (s, 1H, 5''-H)**, 6.99 (dd, $^3J_{4-H,3-H} = 7.0$ Hz, $^3J_{4-H,5-H} = 7.0$ Hz, 1H, 4-H), 7.03 (dd, $^3J_{3-H,4-H} = 7.4$ Hz, $^4J_{3-H,5-H} = 1.5$ Hz, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 16.9$ (s, 6'-CH₃), 18.3 (s, 2'-CH₃), 18.9 (s, 4'-CH₃), 20.4 (s, 2''-CH₃)*, 20.6 (s, 6''-CH₃)*, 20.7 (s, 6C, CH(CH₃)₂), 21.3 (s, 4''-CH₃), 26.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 19.0$ Hz, 3C, CH(CH₃)₂), 81.1 (s, C-2'), 82.2 (s, C-3'), 93.3 (d, $J_{\text{C,P}} = 10.5$ Hz, C-6'), 96.0 (s, C-4'), 99.7 (s, C-5'), 112.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.5$ Hz, C-1'), 121.4 (s, C-4), 126.2 (s, C-3), 127.9, 128.2 (2s, 2C, C-3'', C-5''), 129.2 (s, C-5), 136.2 (s, C-2), 136.3 (s, C-2'')**, 136.4 (s, C-4''), 137.0 (s, C-6'')**, 138.2 (s, C-1''), 141.6 (s, C-6), 159.2 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.0$ Hz, C-1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 38.0$.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[72]

3.1.3 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido(triphenylphosphino)ruthenium(II) (70c)



70c

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{ClPRuS}$

$M = 744.34$ g/mol

Gemäß AAV 1 wurde zur Darstellung des Rutheniumkomplexes **79** das Thiol **193** (347 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äquiv.) in THF (10 mL) mit *n*BuLi (2.7M in Hexanfraktion, 0.37 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äquiv.) 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension des Rutheniumdimers **194** (307 mg, 0.501 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (10 mL) getropft und die erhaltene Mischung 2 h gerührt. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol (6 mL) wurde die Reaktionsmischung direkt auf Triphenylphosphin (263 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) filtriert. Die erhaltene Suspension wurde bei 65°C über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (5:1) lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70c** (463 mg, 59%) als rotbraunen Feststoff.

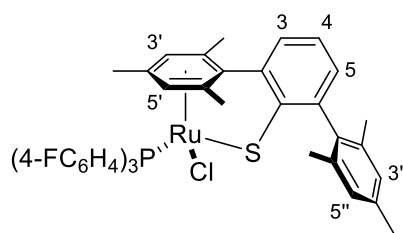
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.22 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.85 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.99 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.10 (d, $J_{6'-\text{CH}_3, \text{P}}$ = 3.6 Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.13 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 2.29 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.88 (d, $J_{3'-\text{H}, \text{P}}$ = 5.0 Hz, 1H, 3'-H), 5.47 (s, 1H, 5'-H), 6.85 (s_{br}, 1H, 3''-H)**, 6.87 (dd, $^3J_{5-\text{H}, 4-\text{H}}$ = 6.9 Hz, $^4J_{5-\text{H}, 3-\text{H}}$ = 1.9 Hz, 1H, 5-H), 6.91 (s, 1H, 5''-H)**, 7.04 (dd, $^3J_{4-\text{H}, 3-\text{H}}$ = 6.9 Hz, $^3J_{4-\text{H}, 5-\text{H}}$ = 6.9 Hz, 1H, 4-H), 7.07 (dd, $^3J_{3-\text{H}, 4-\text{H}}$ = 6.9 Hz, $^4J_{3-\text{H}, 5-\text{H}}$ = 1.9 Hz, 1H, 3-H), 7.28–7.32 (m, 6H, *m*-CH-C₆H₅), 7.34–7.37 (m, 3H, *p*-CH-C₆H₅), 7.66–7.69 (m, 6H, *o*-CH-C₆H₅).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 16.6 (s, 2'-CH₃), 16.9 (d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 1.9 Hz, 6'-CH₃), 18.8 (s, 4'-CH₃), 20.7 (s, 6''-CH₃)*, 20.8 (s, 2''-CH₃)*, 21.3 (s, 4''-CH₃), 84.2 (s, C-2'), 88.4 (s, C-3'), 97.1 (d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 2.1 Hz, C-5'), 97.2 (d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 10.8 Hz, C-6'), 98.3 (s, C-4'), 113.0 (d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 4.2 Hz, C-1'), 121.9 (s, C-4), 126.6 (s, C-3), 128.0 (s, C-3'')**, 128.2 (s, C-5'')**, 128.2 (d, $^3J_{\text{C}, \text{P}}$ = 9.7 Hz, 6C, *m*-CH-C₆H₅), 129.3 (s, C-5), 130.4 (d, $^4J_{\text{C}, \text{P}}$ = 2.4 Hz, 3C, *p*-CH-C₆H₅), 134.5 (d, $^1J_{\text{C}, \text{P}}$ = 43.5 Hz, 3C, *i*-CH-C₆H₅), 134.5 (d, $^2J_{\text{C}, \text{P}}$ = 10.2 Hz, 6C, *o*-CH-C₆H₅), 136.0 (s, C-2), 136.1 (s, C-2'')***, 136.7 (s, C-4''), 137.2 (s, C-6'')***, 137.9 (s, C-1''), 142.0 (s, C-6), 159.8 (d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 4.9 Hz, C-1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 29.1.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[40]

3.1.4 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido[tris(4'-fluorophenyl)phosphino]ruthenium(II) (70d)



70d

$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{ClF}_3\text{PRuS}$

$M = 798.31 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 1 wurde zur Darstellung des Rutheniumkomplexes **79** das Thiol **193** (693 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äquiv.) in THF (10 mL) mit *n*BuLi (2.7M in Hexanfraktion, 0.74 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension des Rutheniumdimers **194** (613 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (7 mL)

getropft und die erhaltene Mischung 1.5 h gerührt. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol (6 mL) wurde die Reaktionsmischung direkt auf Tris(4-fluorphenyl)phosphin (665 mg, 2.10 mmol, 1.05 Äquiv.) filtriert. Die erhaltene Suspension wurde bei 65°C über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus Cyclohexan/CH₂Cl₂ (5:1) lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70d** (1.16 g, 72%) als dunkelroten Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.27 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.90 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.97 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.10 (d, $J_{6'-CH_3,P} = 3.8$ Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.10 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 2.29 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.91 (d, $J_{3'-H,P} = 5.0$ Hz, 1H, 3'-H), 5.49 (s, 1H, 5'-H), 6.84 (s_{br}, 1H, 3''-H)**, 6.89 (dd, $^3J_{5-H,4-H} = 6.5$ Hz, $^4J_{5-H,3-H} = 2.3$ Hz, 1H, 5-H), 6.91 (s_{br}, 1H, 5''-H)**, 7.00–7.04 (m, 6H, *m*-CH-C₆H₄F), 7.06–7.08 (m, 2H, 3-H, 4-H), 7.61–7.65 (m, 6H, *o*-CH-C₆H₄F).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 16.7 (s, 2'-CH₃), 17.0 (d, $J_{C,P} = 2.4$ Hz, 6'-CH₃), 19.0 (s, 4'-CH₃), 20.6 (s, 2''-CH₃)*, 20.7 (s, 6''-CH₃)*, 21.2 (s, 4''-CH₃), 84.8 (s, C-2'), 88.1 (s, C-3'), 97.2 (d, $J_{C,P} = 1.9$ Hz, C-5'), 98.0 (d, $J_{C,P} = 10.9$ Hz, C-6'), 98.6 (s, C-4'), 113.2 (d, $J_{C,P} = 4.1$ Hz, C-1'), 115.6 (dd, $^2J_{C,F} = 21.2$ Hz, $^3J_{C,P} = 11.0$ Hz, 6C, *m*-CH-C₆H₄F), 122.2 (s, C-4), 126.7 (s, C-3), 128.0 (s, C-3'')**, 128.2 (s, C-5'')**, 129.3 (s, C-5), 129.9 (d, $^1J_{C,P} = 46.0$ Hz, 3C, *i*-C-C₆H₄F), 135.8 (s, C-2), 136.0 (s, C-2'')***, 136.8 (dd, $^2J_{C,P} = 11.7$ Hz, $^3J_{C,F} = 8.6$ Hz, 6C, *o*-CH-C₆H₄F), 136.9 (s, C-4''), 137.2 (s, C-1''), 137.6 (s, C-6'')***, 142.1 (s, C-6), 159.4 (d, $J_{C,P} = 4.8$ Hz, C-1), 164.4 (dd, $^1J_{C,F} = 252$ Hz, $^4J_{C,P} = 2.7$ Hz, 3C, *p*-C-C₆H₄F).

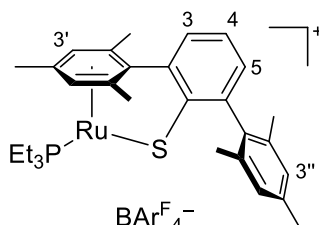
¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –111.2.

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 28.0.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[86]

3.2 Darstellung achiraler, kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe

3.2.1 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato](triethylphosphino)-ruthenium(II)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ($23a^+[BAr^F_4]^-$)



$23a^+[BAr^F_4]^-$

$C_{62}H_{52}BF_{24}PRuS$

$M = 1427.97 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 2 wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70a** (60 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) mit $NaBAr^F_4$ (89 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2 mL) bei Raumtemperatur für 1.5 h gerührt. Der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **$23a^+[BAr^F_4]^-$** (97 mg, 68%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 0.99$ (dt, $^3J_{CH_3,P} = 17.3 \text{ Hz}$, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.6 \text{ Hz}$, 9H, CH_2CH_3), 1.85 (s, 6H, 2'- CH_3), 1.87 (m_c, 6H, CH_2CH_3), 1.95 (s, 6H, 2''- CH_3), 2.31 (s, 3H, 4''- CH_3), 2.37 (s, 3H, 4'- CH_3), 4.87 (s, 2H, 3'-H), 6.93 (s, 2H, 3''-H), 7.35 (dd, $^3J_{5-H,4-H} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{5-H,3-H} = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.56 (s_{br}, 4H, *p*- $CH-BAr^F_4^-$), 7.65 (d, $^3J_{3-H,4-H} = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 7.71–7.74 (m, 9H, 4-H, *o*- $CH-BAr^F_4^-$).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = -6.6$.

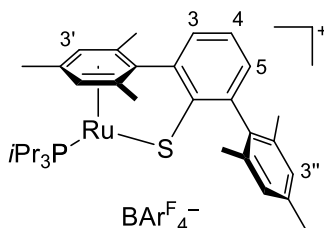
$^1H/^{13}C\{^1H\}$ -HSQC/HMBC-NMR (500/126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 8.5$ (s, 3C, CH_2CH_3), 18.0 (d, $^1J_{C,P} = 27.6 \text{ Hz}$, 3C, CH_2CH_3), 18.6 (s, 2C, 2'- CH_3), 20.3 (s, 4''- CH_3), 20.5 (s, 2C, 2''- CH_3), 21.2 (s, 4'- CH_3), 71.8 (s, 2C, C-3'), 104.6 (m_c, 2C, C-2'), 106.3 (s, C-4'), 109.4 (s, C-1'), 117.9 (m_c, 4C, *p*- $CH-BAr^F_4^-$), 125.0 (q, $^1J_{C,F} = 273 \text{ Hz}$, 8C, CF_3), 128.5 (s, 2C, C-3''), 128.7 (s, C-3), 129.3 (qq, $^2J_{C,F} = 31.7 \text{ Hz}$, $^4J_{C,F} = 2.6 \text{ Hz}$, 8C, *m*- $C-BAr^F_4^-$), 130.2 (s, C-4), 132.8 (s, C-5), 133.0 (s, C-2), 135.2 (s_{br}, 8C, *o*- $CH-BAr^F_4^-$), 135.9 (s, 2C, C-2''), 136.8 (s, C-1''), 138.1 (s, C-4''), 143.0 (s, C-6), 162.1 (m, 4C, *i*- $C-BAr^F_4^-$), 163.1 (m_c, C-1).

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = -62.9$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 23.9$.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[40]

3.2.2 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato](tri-*iso*-propylphosphino)ruthenium(II)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**23b**⁺[BAr^{F}_4]⁻)



23b⁺[BAr^{F}_4]⁻

$\text{C}_{65}\text{H}_{58}\text{BF}_{24}\text{PRuS}$

$M = 1470.05 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 2 wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70b** (32 mg, 50 μmol , 1.0 Äquiv.) mit $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ (45 mg, 50 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23b**⁺[BAr^{F}_4]⁻ (50 mg, 68%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 1.16$ (dd, $^3J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 14.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.67 (m_c, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.89 (s, 6H, 2'-CH₃), 1.94 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.30 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.32 (s, 3H, 4'-CH₃), 4.85 (s, 2H, 3'-H), 6.92 (s, 2H, 3''-H), 7.45 (dd, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{5-\text{H},3-\text{H}} = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.56 (s_{br}, 4H, *p*-CH- BAr^{F}_4), 7.69 (dd, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{3-\text{H},5-\text{H}} = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 7.72 (m_c, 8H, *o*-CH- BAr^{F}_4), 7.77 (dd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, 4-H).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -6.6$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 18.6$ (s, 2C, 2'-CH₃), 20.0 (s, 4'-CH₃), 20.2 (s, 6C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.4 (s, 2C, 2''-CH₃), 21.3 (s, 4''-CH₃), 24.4 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 21.4 \text{ Hz}$, 3C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 71.8 (s, 2C, C-3'), 103.4 (d, $J_{\text{C},\text{P}} = 2.9 \text{ Hz}$, 2C, C-2'), 107.4 (s, C-4'), 109.8 (d, $J_{\text{C},\text{P}} = 8.5 \text{ Hz}$, C-1'), 117.9 (m_c, 4C, *p*-CH- BAr^{F}_4), 125.0 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 272 \text{ Hz}$, 8C, CF₃), 128.5 (s, C-3), 128.5 (s, 2C, C-3''), 129.3 (qq, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 31.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{C},\text{F}} = 2.9 \text{ Hz}$, 8C, *m*-C- BAr^{F}_4), 130.4 (s, C-4), 132.4 (s, C-2), 133.0 (s, C-5), 135.2 (s_{br}, 8C, *o*-CH- BAr^{F}_4), 135.8 (s, 2C, C-2''), 136.1 (s, C-

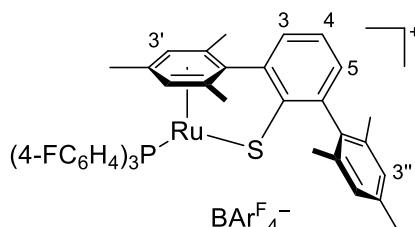
1''), 138.1 (s, C-4''), 142.7 (s, C-6), 162.2 (q, $^1J_{C,B} = 50.0$ Hz, 4C, *i*-C-BAr^F₄[−]), 163.4 (d, $J_{C,P} = 7.4$ Hz, C-1).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −62.9.

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 54.0.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[72]

3.2.3 [2,6-η⁶:η¹-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato][tris(4'-fluorophenyl)-phosphino]ruthenium(II)-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (23d⁺[BAr^F₄][−])



23d⁺[BAr^F₄][−]

C₇₄H₄₉BF₂₇PRuS

M = 1626.08 g/mol

Gemäß AAV 2 wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70d** (79 mg, 99 μmol, 1.0 Äquiv.) mit NaBAr^F₄ (0.12 g, 0.13 mmol, 1.3 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (2 mL) bei 40°C für 2 h gerührt. Der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23d⁺[BAr^F₄][−]** (140 mg, 87%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.60 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.85 (s, 6H, 2''-CH₃), 1.95 (s, 6H, 2'-CH₃), 2.30 (s, 3H, 4''-CH₃), 4.70 (s, 2H, 3'-H), 6.85 (s, 2H, 3''-H), 7.16 (m_c, 6H, *m*-CH-C₆H₄F), 7.31 (m_c, 6H, *o*-CH-C₆H₄F), 7.45 (d, $^3J_{5-H,4-H} = 7.4$ Hz, 1H, 5-H), 7.55 (s_{br}, 4H, *p*-CH-BAr^F₄[−]), 7.69–7.73 (m, 9H, 3-H, *o*-CH-BAr^F₄[−]), 7.80 (dd, $^3J_{4-H,3-H} = 7.4$ Hz, $^3J_{4-H,5-H} = 7.4$ Hz, 1H, 4-H).

¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −6.6.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 18.4 (s, 4'- CH_3), 18.8 (s, 2C, 2'- CH_3), 20.5 (s, 2C, 2''- CH_3), 21.1 (s, 4''- CH_3), 74.5 (s, 2C, C-3'), 107.3–107.5 (m, 4C, C-1', C-2', C-4'), 117.1 (dd, $^2J_{\text{C,F}}$ = 21.6 Hz, $^3J_{\text{C,P}}$ = 12.1 Hz, 6C, *m*-CH- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 117.9 (m_c, 4C, *p*-CH- $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 125.0 (q, $^1J_{\text{C,F}}$ = 272 Hz, 8C, CF_3), 126.0 (dd, $^1J_{\text{C,P}}$ = 49.5 Hz, $^4J_{\text{C,F}}$ = 4.0 Hz, 3C, *i*-C- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 128.3 (s, 2C, C-3''), 128.8 (s, C-3), 129.3 (qq, $^2J_{\text{C,F}}$ = 31.4 Hz, $^4J_{\text{C,F}}$ = 2.9 Hz, 8C, *m*-C- $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 131.1 (s, C-4), 132.7, 132.7 (2s, 2C, C-2, C-5), 135.2 (s_{br}, 8C, *o*-CH- $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 135.4 (s, C-1''), 135.7 (s, 2C, C-2''), 136.4 (dd, $^2J_{\text{C,P}}$ = 14.4 Hz, $^3J_{\text{C,F}}$ = 8.8 Hz, 6C, *o*-CH- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 138.4 (s, C-4''), 142.9 (s, C-6), 162.1 (q, $^1J_{\text{C,B}}$ = 49.8 Hz, 4C, *i*-C- $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), 163.8 (s, C-1), 165.2 (d, $^1J_{\text{C,F}}$ = 256 Hz, 3C, *p*-CH- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = -62.8 (s, 24F, CF_3), -106.7 (s, 3F, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$).

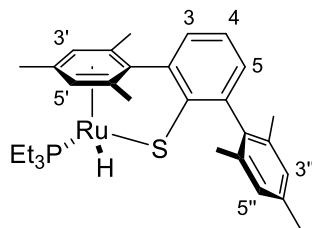
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 29.9.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[86]

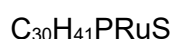
3.3 Darstellung und Reaktionen postulierter Intermediate der Pyridinhydrosilylierung

3.3.1 Darstellung von Rutheniumhydriden

3.3.1.1 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]hydrido(triethylphosphino)ruthenium(II) (**71a**)



71a



$$M = 565.76 \text{ g/mol}$$

In einer Glovebox wurden der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70a** (64 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (46 mg, 77 μmol , 0.75 Äquiv.) in einem 5-mL-Gewindeglas in Benzol (1 mL) suspendiert. Eine Lösung von Ethyldimethylsilan (**45b**, 28 mg, 0.32 mmol, 3.0 Äquiv.) in Benzol (1 mL) wurde hinzugefügt und die erhaltene Suspension 30 min bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen die Bildung eines grünen Feststoffs und Gasentwicklung beobachtet wurden.^[213] KOMe (24 mg, 0.34 mmol, 3.1 Äquiv.) und weiteres Hydrosilan **45b** (0.15 g, 1.7 mmol, 16 Äquiv.) wurden hinzugefügt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt, währenddessen sich der grüne Feststoff auflöste. Außerhalb der Glovebox wurde das Gefäß an einen Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler angeschlossen und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Gefäß wurde erneut in die Glovebox gebracht und Benzol (1 mL) zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Die erhaltene Suspension wurde über einen PTFE-Spritzenfilter in ein SCHLENK-Rohr filtriert und mit Benzol bis zur Entfärbung der Waschlösung nachgewaschen (~5 mL). Das SCHLENK-Rohr wurde außerhalb der Glovebox an einen Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler angeschlossen. Die Mischung wurde im Eis/Wasserbad gefroren und das Lösungsmittel in eine Kühlfalle sublimiert. Das SCHLENK-Rohr wurde an eine Turbomolekularpumpe angeschlossen und siliciumhaltige Nebenprodukte im Hochvakuum (3×10^{-5} mbar) bei 70°C über 2 h entfernt.

^[213] Die Bildung von Diwasserstoffgas ist der Reaktion geringer Mengen H_2O im verwendeten $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ und KOMe mit dem gebildeten Hydrosilanaddukt geschuldet. Der erhaltene Silylether kann in den folgenden Aufreinigungsschritten jedoch vollständig entfernt werden.

Der Rutheniumhydridkomplex **71a** (36 mg, 59%) wurde als orangefarbenes Pulver erhalten. Das Hydrid **71a** zersetzt sich in CH_2Cl_2 oder CD_2Cl_2 langsam zu nicht identifizierbaren Produkten.

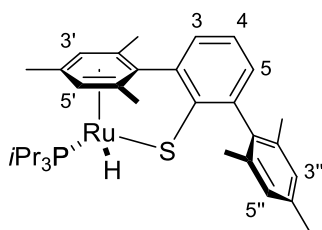
^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -9.32$ (d, $J_{\text{H,P}} = 53.3$ Hz, 1H, RuH), 0.89–0.95 (m, 9H, CH_2CH_3), 1.45–1.62 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.88 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}} = 2.3$ Hz, 3H, 6'- CH_3), 1.94 (s, 3H, 4'- CH_3), 1.96, 1.98 (2s, je 3H, 2''- CH_3 , 6''- CH_3), 1.99 (s, 3H, 2'- CH_3), 2.31 (s, 3H, 4''- CH_3), 5.20 (d, $J_{3'-\text{H},\text{P}} = 3.5$ Hz, 1H, 3'-H), 5.69 (s, 1H, 5'-H), 6.65 (dd, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{5-\text{H},3-\text{H}} = 1.5$ Hz, 1H, 5-H), 6.88 (s, 2H, 3''-H, 5''-H), 6.89 (dd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.3$ Hz, 1H, 4-H), 7.07 (dd, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{3-\text{H},5-\text{H}} = 1.5$ Hz, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 8.0$ (s, 3C, CH_2CH_3), 18.5 (s, 2'- CH_3), 18.9 (s, 6'- CH_3), 20.3 (s, 2''- CH_3)*, 20.3 (s, 4'- CH_3), 20.3 (s, 6''- CH_3)*, 20.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 28.3$ Hz, 3C, CH_2CH_3), 21.2 (s, 4''- CH_3), 85.6 (s, C-4'), 87.7 (d, $J_{\text{C,P}} = 9.0$ Hz, C-6'), 88.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 3.5$ Hz, C-5'), 90.5 (s, C-3'), 92.6 (s, C-2'), 116.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 3.7$ Hz, C-1'), 120.1 (s, C-4), 126.7 (s, C-3), 127.9, 128.0, 128.0 (3s, 3C, C-5, C-3'', C-5''), 136.0 (C-4''), 136.7, 136.7 (2s, 2C, C-2'', C-6''), 137.9 (s, C-2), 139.6 (s, C-1''), 142.4 (s, C-6), 162.2 (s, C-1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 41.7$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{PRuS}^{++}$ $[\text{M}]^{++}$:	ber.	566.1705
	gef.	566.1706

3.3.1.2 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]hydrido(tri-*iso*-propylphosphino)ruthenium(II) (**71b**)



71b

$\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{PRuS}$

$M = 607.84$ g/mol

In einer Glovebox wurden der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70b** (64 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (45 mg, 75 μmol , 0.75 Äquiv.) in einem 5-mL-Gewindeglas in Benzol (1 mL) suspendiert. Eine Lösung von Ethyldimethylsilan (**45b**, 27 mg, 0.31 mmol, 3.1 Äquiv.) in Benzol (1 mL) wurde hinzugefügt und die erhaltene Suspension 30 min bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen die Bildung eines grünen Feststoffs und Gasentwicklung beobachtet wurden.^[213] KOMe (21 mg, 0.30 mmol, 3.0 Äquiv.) und weiteres Hydrosilan **45b** (0.15 g, 1.7 mmol, 16 Äquiv.) als Lösung in Benzol (0.5 mL) wurden hinzugefügt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 1.5 h gerührt, währenddessen sich der grüne Feststoff auflöste. Außerhalb der Glovebox wurde das Gefäß an einen Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler angeschlossen und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Gefäß wurde erneut in die Glovebox gebracht und Benzol (1 mL) wurde zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Die resultierende Suspension wurde über einen PTFE-Spritzenfilter in ein SCHLENK-Rohr filtriert und mit Benzol bis zur Entfärbung der Waschlösung nachgewaschen (~5 mL). Das SCHLENK-Rohr wurde außerhalb der Glovebox an einen Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler angeschlossen. Die Mischung wurde im Eis/Wasserbad gefroren und das Lösungsmittel in eine Kühlfalle sublimiert. Das SCHLENK-Rohr wurde an eine Turbomolekularpumpe angeschlossen und siliciumhaltige Nebenprodukte im Hochvakuum (3×10^{-5} mbar) bei 70°C über 2 h entfernt. Der Rutheniumhydridkomplex **71b** (35 mg, 58%) wurde als orangefarbenes Pulver erhalten.

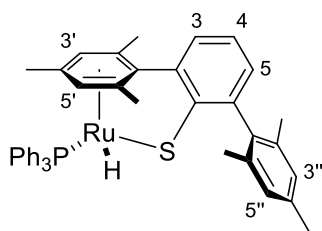
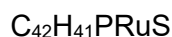
^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -8.88$ (d, $J_{\text{H,P}} = 49.3$ Hz, 1H, RuH), 0.91 (dd, $^3J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 7.2$ Hz, 9H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 0.96 (dd, $^3J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 12.8$ Hz, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.8$ Hz, 9H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 1.48 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.70–1.77 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.93 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.07 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.19 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}} = 1.8$ Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.36 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 2.39 (s, 3H, 4''-CH₃), 4.95 (s, 1H, 5'-H), 5.47 (s, 1H, 3'-H), 6.98 (s_{br}, 2H, 3''-H, 5''-H), 6.93 (dd, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{5-\text{H},3-\text{H}} = 1.6$ Hz, 1H, 5-H), 6.97 (dd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.3$ Hz, 1H, 4-H), 7.04 (dd, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{3-\text{H},5-\text{H}} = 1.6$ Hz, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 18.2$ (s, 2'-CH₃), 19.4 (s, 3C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 19.7 (s, 4'-CH₃), 20.1 (s, 3C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 20.5 (s, 6'-CH₃), 20.8 (s, 6''-CH₃)*, 20.9 (s, 4''-CH₃), 21.2 (s, 2''-CH₃)*, 26.1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 21.2$ Hz, 3C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 82.8 (s, C-5'), 87.0 (s, C-4'), 90.0 (d, $J_{\text{C,P}} = 8.4$ Hz, C-6'), 93.1 (s, C-2'), 94.9 (s, C-3'), 114.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 5.7$ Hz, C-1'), 120.3 (s, C-4), 126.3 (s, C-3), 128.0 (s, C-5), 128.6, 128.6 (2s, 2C, C-3'', C-5''), 135.8 (s, C-2'')**, 136.2 (s, C-4''), 136.7 (s, C-6'')**, 138.0 (s, C-2), 139.4 (s, C-1''), 143.0 (s, C-6), 163.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 4.2$ Hz, C-1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (203 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 70.9$.

HRMS (APCI) für $C_{33}H_{47}PRuS^{*+}$ $[M]^{*+}$:	ber.	608.2174
	gef.	608.2173

3.3.1.3 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]hydrido(triphenylphosphino)ruthenium(II) (**71c**)

**71c**

$$M = 709.89 \text{ g/mol}$$

In einer Glovebox wurden der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70c** (37 mg, 50 μ mol, 1.0 Äquiv.) und $Na_2B_{12}Cl_{12}$ (23 mg, 37 μ mol, 0.74 Äquiv.) in einem 5-mL-Gewindeglas in Benzol (0.5 mL) suspendiert. Eine Lösung von Ethyldimethylsilan (**45b**, 13 mg, 0.15 mmol, 3.0 Äquiv.) in Benzol (0.5 mL) wurde hinzugefügt und die erhaltene Suspension 30 min bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen die Bildung eines grünen Feststoffs und Gasentwicklung beobachtet wurden.^[213] KOMe (11 mg, 0.16 mmol, 3.1 Äquiv.) und weiteres Hydrosilan **45b** (0.27 g, 0.31 mmol, 6.2 Äquiv.) wurden hinzugefügt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 3 h gerührt, währenddessen sich der grüne Feststoff auflöste. Außerhalb der Glovebox wurde das Gefäß an einen Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler angeschlossen und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Gefäß wurde erneut in die Glovebox gebracht und Benzol (1 mL) zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Die resultierende Suspension wurde über einen PTFE-Spritzenfilter in ein SCHLENK-Rohr filtriert und mit Benzol bis zur Entfärbung der Waschlösung nachgewaschen (~5 mL). Das SCHLENK-Rohr wurde außerhalb der Glovebox an einen Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler angeschlossen. Die Mischung wurde im Eis/Wasserbad gefroren und das Lösungsmittel in eine Kühlfalle sublimiert. Das SCHLENK-Rohr wurde an eine Turbomolekularpumpe angeschlossen und siliciumhaltige Nebenprodukte im Hochvakuum (3×10^{-5} mbar) bei 70°C über 1.5 h entfernt. Der Rutheniumhydridkomplex **71c** (30 mg, 86%) wurde als orangefarbenes Pulver erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Rutheniumhydrids **71c** wurden durch Lösen in einer Mischung aus C_6D_6 und *n*-Pentan und langsamer Verdampfung der Lösungsmittel unter Argonatmosphäre erhalten.

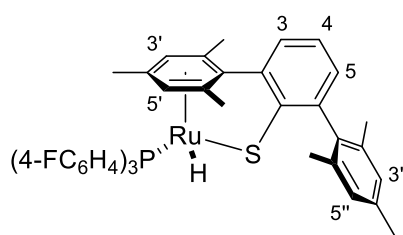
^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -8.03$ (d, $J_{\text{H,P}} = 53.1$ Hz, 1H, RuH), 1.08 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.76 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.05 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}} = 2.4$ Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.17 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.25 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.36 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 4.40 (d, $J_{3'-\text{H},\text{P}} = 3.1$ Hz, 1H, 3'-H), 5.46 (s, 1H, 5'-H), 6.71 (s_{br}, 1H, 3''-H)**, 6.88–6.96 (m, 11H, 5-H, 5''-H**, *m*-CH-C₆H₅, *p*-CH-C₆H₅), 6.98 (dd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.3$ Hz, 1H, 4-H), 7.02 (dd, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{3-\text{H},5-\text{H}} = 1.9$ Hz, 1H, 3-H), 7.63–7.67 (m_c, 6H, *o*-CH-C₆H₅).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 17.8$ (s, 2'-CH₃), 18.4 (s, 4'-CH₃), 19.3 (s, 6'-CH₃), 20.9, 20.9 (2s, 2C, 2''-CH₃, 6''-CH₃), 21.3 (s, 4''-CH₃), 88.5 (s, C-4'), 89.2 (d, $J_{\text{C,P}} = 9.5$ Hz, C-6'), 89.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 3.9$ Hz, C-5'), 94.1 (s, C-3'), 95.0 (s, C-2'), 116.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 3.9$ Hz, C-1'), 120.6 (s, C-4), 126.4 (s, C-3), 127.7 (s, 3C, *p*-CH-C₆H₅), 128.0 (s, C-5), 128.5, 128.5 (2s, 2C, C-3'', C-5''), 129.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.2$ Hz, 6C, *m*-CH-C₆H₅), 134.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11.3$ Hz, 6C, *o*-CH-C₆H₅), 135.5 (s, C-4''), 136.1 (s, C-2'')*, 136.6 (s, C-6'')*, 137.6 (s, C-2), 137.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 43.9$ Hz, 3C, *i*-C-C₆H₅), 139.0 (s, C-1''), 143.6 (s, C-6), 163.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 3.4$ Hz, C-1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 55.4$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{PRuS}^+ [\text{M}]^{+}$:	ber.	710.1705
	gef.	710.1705

3.3.1.4 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenylthiolato]hydrido[tris(4'-fluorophenyl)-phosphino]ruthenium(II) (**71d**)



71d

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{F}_3\text{PRuS}$

$M = 763.87$ g/mol

In einer Glovebox wurden der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70d** (40 mg, 50 μmol , 1.0 Äquiv.) und $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (23 mg, 37 μmol , 0.74 Äquiv.) in einem 5-mL-Gewindeglas in Benzol (0.5 mL) suspendiert. Eine Lösung von Ethyldimethylsilan (**45b**, 13 mg, 0.15 mmol, 3.0 Äquiv.) in Benzol (0.5 mL) wurde hinzugefügt und die erhaltene Suspension 30 min bei

Raumtemperatur gerührt, währenddessen die Bildung eines grünen Feststoffs und Gasentwicklung beobachtet wurden.^[213] KOMe (11 mg, 0.16 mmol, 3.1 Äquiv.) und weiteres Hydrosilan **45b** (0.27 g, 0.31 mmol, 6.2 Äquiv.) wurden hinzugefügt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 3 h gerührt, währenddessen sich der grüne Feststoff auflöste. Außerhalb der Glovebox wurde das Gefäß an einen Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler angeschlossen und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Gefäß wurde erneut in die Glovebox gebracht und Benzol (1 mL) zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Die resultierende Suspension wurde über einen PTFE-Spritzenfilter in ein SCHLENK-Rohr filtriert und mit Benzol bis zur Entfärbung der Waschlösung nachgewaschen (~5 mL). Das SCHLENK-Rohr wurde außerhalb der Glovebox an einen Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler angeschlossen. Die Mischung wurde im Eis/Wasserbad gefroren und das Lösungsmittel in eine Kühlfalle sublimiert. Das SCHLENK-Rohr wurde an eine Turbomolekularpumpe angeschlossen und siliciumhaltige Nebenprodukte im Hochvakuum (3×10^{-5} mbar) bei 70°C über 1.5 h entfernt. Der Rutheniumhydridkomplex **71d** (35 mg, 92%) wurde als orangefarbenes Pulver erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = −8.38 (d, $J_{\text{H,P}}$ = 53.8 Hz, 1H, RuH), 1.04 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.68 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.05 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}}$ = 2.4 Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.18, 2.19 (2s, je 3H, 2''-CH₃*, 4''-CH₃), 2.32 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 4.28 (d, $J_{3'-\text{H},\text{P}}$ = 3.0 Hz, 1H, 3'-H), 5.37 (s, 1H, 5'-H), 6.61 (m_c, 6H, *m*-CH-C₆H₄F), 6.71 (s_{br}, 1H, 3''-H)**, 6.91 (s_{br}, 1H, 5''-H)**, 6.94 (dd, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}}$ = 5.1 Hz, $^4J_{5-\text{H},3-\text{H}}$ = 3.7 Hz, 1H, 5-H), 6.98–6.99 (m, 2H, 3-H, 4-H), 7.36 (m_c, 6H, *o*-CH-C₆H₄F).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 17.7 (s, 2'-CH₃), 18.5 (s, 4'-CH₃), 19.4 (s, 6'-CH₃), 20.8, 20.8 (2s, 2C, 2''-CH₃, 6''-CH₃), 21.2 (s, 4''-CH₃), 89.0 (s, C-4'), 89.1 (d, $J_{\text{C,P}}$ = 3.3 Hz, C-5'), 90.4 (d, $J_{\text{C,P}}$ = 9.4 Hz, C-6'), 94.7 (s, C-3'), 95.8 (s, C-2'), 115.0 (dd, $^2J_{\text{C,F}}$ = 21.0 Hz, $^3J_{\text{C,P}}$ = 10.9 Hz, 6C, *m*-CH-C₆H₄F), 116.9 (d, $J_{\text{C,P}}$ = 4.2 Hz, C-1'), 120.9 (s, C-4), 126.4 (s, C-3), 128.4, 128.4 (2s, 2C, C-5, C-5''), 128.6 (s, C-3''), 133.3 (dd, $^1J_{\text{C,P}}$ = 46.3 Hz, $^4J_{\text{C,F}}$ = 3.1 Hz, 3C, *i*-C-C₆H₄F), 135.9, 135.9 (2s, 2C, C-2''', C-4''), 135.9 (dd, $^2J_{\text{C,P}}$ = 12.7 Hz, $^3J_{\text{C,F}}$ = 8.2 Hz, 6C, *o*-CH-C₆H₄F), 136.6 (s, C-6''), 137.3 (s, C-2), 138.6 (s, C-1''), 143.6 (s, C-6), 162.5 (d, $J_{\text{C,P}}$ = 3.7 Hz, C-1), 165.2 (dd, $^1J_{\text{C,F}}$ = 255 Hz, $^4J_{\text{C,P}}$ = 2.3 Hz, 3C, *p*-C-C₆H₄F).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, C₆D₆): δ/ppm = −111.1.

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 53.4.

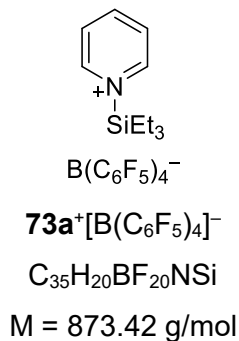
HRMS (APCI) für C₄₂H₃₈F₃PRuS⁺⁺ [M]⁺⁺:

ber. 764.1422

gef. 764.1419

3.3.2 Darstellung von *N*-Silylpyridiniumionen

3.3.2.1 *N*-Silylpyridiniumion **73a**⁺[B(C₆F₅)₄][−] aus Triethylsilan (**45a**) – 1-(Triethylsilyl)pyridin-1-iumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (**73a**⁺[B(C₆F₅)₄][−])



Dargestellt gemäß AAV 3 aus [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (46 mg, 0.050 mmol, 1.0 Äquiv.), Triethylsilan (**45a**, 8.1 mg, 0.070 mmol, 1.4 Äquiv.) und Pyridin (**55**, 4.7 mg, 0.059 mmol, 1.2 Äquiv.). **73a**⁺[B(C₆F₅)₄][−] wurde als farbloses Öl erhalten.

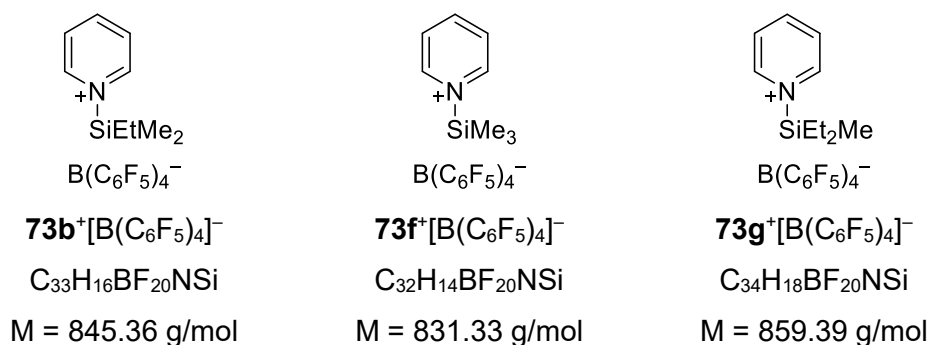
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.13 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.7 Hz, 9H, CH₂CH₃), 1.26 (q, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 8.01 (dd, ³J_{py-3-H,py-2-H} = 7.1 Hz, ³J_{py-3-H,py-4-H} = 7.1 Hz, 2H, py-3-H), 8.48 (m_c, 1H, py-4-H), 8.52 (m_c, 2H, py-2-H).

¹¹B{¹H}-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −16.5.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 3.9 (s, 3C, CH₂CH₃), 6.0 (s, 3C, CH₂CH₃), 124.5 (m_c, 4C, *i*-C-[B(C₆F₅)₄][−]), 128.9 (s, 2C, py-C-3), 136.8 (dm_c, ¹J_{C,F} = 243 Hz, 8C, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), 138.8 (dm_c, ¹J_{C,F} = 243 Hz, 4C, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), 145.6 (s, 2C, py-C-2), 147.1 (s, py-C-4), 148.7 (dm_c, ¹J_{C,F} = 240 Hz, 8C, *o*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]).

¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −167.3 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), −163.4 (t, ³J_{*p*-CF,*m*-CF} = 20.4 Hz, 4F, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), −133.0 (m_c, 8F, *o*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]).

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = 44.6.

3.3.2.2 *N*-Silylpyridiniumionen aus Ethyldimethylsilan (**45b**)

Dargestellt gemäß AAV 3 aus [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (46 mg, 0.050 mmol, 1.0 Äquiv.), Ethyldimethylsilan (**45b**, 8.1 mg, 0.070 mmol, 1.4 Äquiv.) und Pyridin (**55**, 4.7 mg, 0.059 mmol, 1.2 Äquiv.). Eine Mischung aus **73b**⁺[B(C₆F₅)₄][−], **73f**⁺[B(C₆F₅)₄][−] und **73g**⁺[B(C₆F₅)₄][−] wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73b⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.76 (s, 6H, SiCH₃), 1.01–1.09 (m, 3H, CH₂CH₃), 1.14–1.23 (m, 2H, CH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −2.8 (s, 2C, SiCH₃), 6.0 (s, CH₂CH₃), 7.5 (s, CH₂CH₃).

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = 44.5.

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = 0.76/44.5.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73f⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.77 (s, 9H, SiCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −0.7 (s, 3C, SiCH₃).

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = 43.8.

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = 0.77/43.8.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73g⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.76 (s, 3H, SiCH₃), 1.01–1.09 (m, 6H, CH₂CH₃), 1.14–1.23 (m, 4H, CH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –2.8 (s, SiCH₃), 5.8 (s, 2C, CH₂CH₃)*, 6.0 (s, 2C, CH₂CH₃)*.

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = 45.1.

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7$ Hz): 0.76/45.1.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für den geteilten Pyridinliganden und das Gegenion:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 8.01 (dd, ³ $J_{\text{py-3-H,py-2-H}} = 7.7$ Hz, ³ $J_{\text{py-3-H,py-4-H}} = 6.7$ Hz, 2H, py-3-H), 8.49 (t, ³ $J_{\text{py-4-H,py-3-H}} = 6.7$ Hz, 1H, py-4-H), 8.55 (m_c, 2H, py-2-H).

¹¹B{¹H}-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –16.6.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 124.5 (m_c, 4C, *i*-C-[B(C₆F₅)₄][–]), 128.9 (s, 2C, py-C-3), 136.8 (dm_c, ¹ $J_{\text{C,F}} = 243$ Hz, 8C, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]), 138.8 (dm_c, ¹ $J_{\text{C,F}} = 243$ Hz, 4C, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]), 145.6 (s, 2C, py-C-2), 147.1 (s, py-C-4), 148.7 (dm_c, ¹ $J_{\text{C,F}} = 240$ Hz, 8C, *o*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –167.4 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]), –163.5 (t, ³ $J_{\text{p-CF,m-CF}} = 20.4$ Hz, 4F, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]), –133.0 (m_c, 8F, *o*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]).

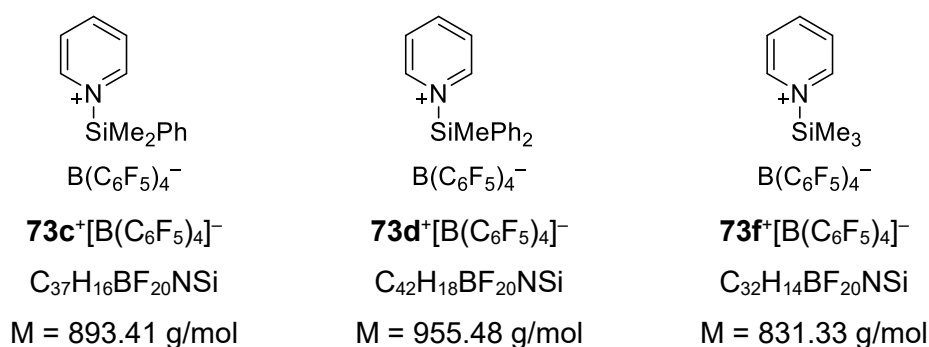
3.3.2.3 Darstellung von 73b⁺ in Gegenwart von Pyridin (55) während der Hydridabstraktion

In einer Glovebox wurde [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄][–] (23 mg, 0.025 mmol, 1.0 Äquiv.) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und in C₆D₆ (~0.1 mL) suspendiert. Pyridin (55, 2.4 mg, 0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) und nachfolgend Ethyldimethylsilan (45b, 2.6 mg, 0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) wurden jeweils als Lösung in C₆D₆ (~0.1 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die untere Phase mit

C₆D₆ (2 × 0.1 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde in CD₂Cl₂ aufgenommen und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Neben Zersetzungsprodukten wurden im ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektrum Resonanzen des *N*-Silylpyridiniumions **73b**⁺ detektiert. Die *N*-Silylpyridiniumionen **73f**⁺ und **73g**⁺ wurden nicht erhalten.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73b⁺: Die erhaltenen ¹H- und ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.2 dokumentierten Daten überein.

3.3.2.4 *N*-Silylpyridiniumionen aus Dimethylphenylsilan (**45c**)



Dargestellt gemäß AAV 3 aus [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (46 mg, 0.050 mmol, 1.0 Äquiv.), Dimethylphenylsilan (**45c**, 9.5 mg, 0.070 mmol, 1.4 Äquiv.) und Pyridin (**55**, 4.7 mg, 0.059 mmol, 1.2 Äquiv.). Eine Mischung aus **73c**⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, **73d**⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ und **73f**⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73c⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.04 (s, 6H, SiCH₃), 7.62–7.65 (m, 2H, *m*-CH-C₆H₅), 7.67–7.69 (m, 2H, *o*-CH-C₆H₅), 7.73–7.76 (m, 1H, *p*-CH-C₆H₅).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -2.5 (s, 2C, SiCH₃), 127.0 (s, *i*-C-C₆H₅), 130.1 (s, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 134.1 (s, *p*-CH-C₆H₅), 134.9 (s, 2C, *o*-CH-C₆H₅).

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 15 Hz): δ/ppm = 32.0.

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 15 Hz): δ/ppm = 1.04/32.0.

Die NMR-spektroskopischen Daten für **73c**⁺ entsprechen denen der Literatur.^[82a]

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73d⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.31 (s, 3H, SiCH₃), 7.63–7.70 (m, 8H, *m*-CH-C₆H₅, *o*-CH-C₆H₅), 7.74–7.81 (m, 2H, *p*-CH-C₆H₅).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –3.5 (s, SiCH₃), 126.1 (s, 2C, *i*-C-C₆H₅), 130.1 (s, 4C, *m*-CH-C₆H₅), 134.0 (s, 2C, *p*-CH-C₆H₅), 135.6 (s, 4C, *o*-CH-C₆H₅).

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 15 Hz): δ/ppm = 20.1.

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für *J* = 15 Hz): δ/ppm = 1.31/20.1.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73f⁺: Die erhaltenen ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.2 dokumentierten Daten überein.

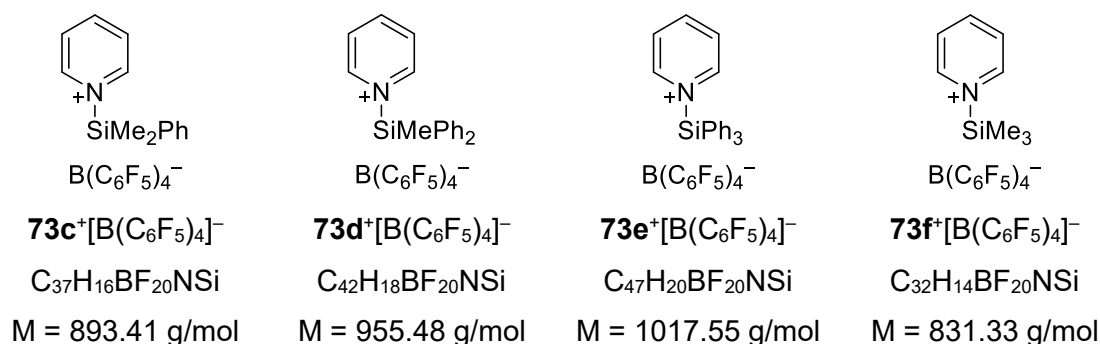
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für den geteilten Pyridinliganden und das Gegenion:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 7.87 (dd, ³*J*_{py-3-H,py-2-H} = 7.0 Hz, ³*J*_{py-3-H,py-4-H} = 7.0 Hz, 2H, py-3-H), 8.37 (m_c, 1H, py-4-H), 8.45 (m_c, 2H, py-2-H).

¹¹B{¹H}-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –16.5.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 124.5 (m_c, 4C, *i*-C-[B(C₆F₅)₄][–]), 128.6 (s, 2C, py-C-3), 136.8 (dm_c, ¹*J*_{C,F} = 243 Hz, 8C, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]), 138.8 (dm_c, ¹*J*_{C,F} = 244 Hz, 4C, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]), 145.8 (s, 2C, py-C-2), 146.9 (s, py-C-4), 148.7 (dm_c, ¹*J*_{C,F} = 240 Hz, 8C, *o*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –167.4 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]), –163.5 (t, ³*J*_{*p*-CF,*m*-CF} = 20.4 Hz, 4F, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]), –133.0 (m_c, 8F, *o*-CF-[B(C₆F₅)₄][–]).

3.3.2.5 N-Silylpyridiniumionen aus Methyldiphenylsilan (**45d**)

Dargestellt gemäß AAV 3 aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (46 mg, 0.050 mmol, 1.0 Äquiv.), Methyldiphenylsilan (**45d**, 14 mg, 0.070 mmol, 1.4 Äquiv.) und Pyridin (**55**, 4.7 mg, 0.059 mmol, 1.2 Äquiv.). Eine Mischung aus **73c⁺** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, **73d⁺** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, **73e⁺** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und **73f⁺** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wurde als gelbliches Öl erhalten.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73c⁺: Die erhaltenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.4 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73d⁺: Die erhaltenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.4 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73e⁺: Die erhaltenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.6 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73f⁺: Die erhaltenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.2 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für den geteilten Pyridinliganden und das Gegenion:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 7.85 (dd, $^3J_{\text{py-3-H, py-2-H}}$ = 7.1 Hz, $^3J_{\text{py-3-H, py-4-H}}$ = 7.1 Hz, 2H, py-3-H), 8.38 (mc, 1H, py-4-H), 8.45 (mc, 2H, py-2-H).

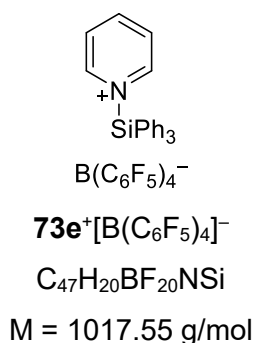
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = -16.5.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 124.6 (mc, 4C, *i*-C- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 128.7 (s, 2C, py-C-3), 136.8 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}}$ = 244 Hz, 8C, *m*-CF- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 138.8 (dm_c, $^1J_{\text{C,F}}$ = 244 Hz, 4C, *p*-

CF-[B(C₆F₅)₄][−]), 146.4 (s, 2C, py-C-2), 147.3 (s, py-C-4), 148.7 (dm_c, ¹J_{C,F} = 243 Hz, 8C, o-CF-[B(C₆F₅)₄][−]).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −167.3 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), −163.3 (t, ³J_{p-CF,m-CF} = 20.4 Hz, 4F, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), −132.8 (m_c, 8F, o-CF-[B(C₆F₅)₄][−]).

3.3.2.6 *N*-Silylpyridiniumion **73e**⁺[B(C₆F₅)₄][−] aus Triphenylsilan (**45e**) – 1-(Triphenylsilyl)pyridin-1-iumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (**73e**⁺[B(C₆F₅)₄][−])



Dargestellt gemäß AAV 3 aus [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (46 mg, 0.050 mmol, 1.0 Äquiv.), Triphenylsilan (**45e**, 18 mg, 0.069 mmol, 1.4 Äquiv.) und Pyridin (**55**, 4.7 mg, 0.059 mmol, 1.2 Äquiv.). **73e**⁺[B(C₆F₅)₄][−] wurde als gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 7.55–7.72 (m, 12H, *m*-CH-C₆H₅, o-CH-C₆H₅), 7.73–7.82 (m, 3H, *p*-CH-C₆H₅), 7.91 (dd, ³J_{py-3-H,py-2-H} = 6.6 Hz, ³J_{py-3-H,py-4-H} = 6.6 Hz, 2H, py-3-H), 8.46 (t, ³J_{py-4-H,py-3-H} = 7.7 Hz, 1H, py-4-H), 8.60 (m_c, 2H, py-2-H).

¹¹B{¹H}-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −16.6.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 125.0 (s, 3C, *i*-C-C₆H₅), 128.6 (s, 2C, py-C-3), 130.1 (s, 6C, *m*-CH-C₆H₅), 134.0 (s, 3C, *p*-CH-C₆H₅), 136.6 (s, 6C, o-CH-C₆H₅), 136.8 (dm_c, ¹J_{C,F} = 242 Hz, 8C, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), 138.7 (dm_c, ¹J_{C,F} = 243 Hz, 4C, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), 147.3 (s, 2C, py-C-2), 147.4 (s, py-C-4), 148.6 (dm_c, ¹J_{C,F} = 239 Hz, 8C, o-CF-[B(C₆F₅)₄][−]). Das Signal für *i*-C-[B(C₆F₅)₄][−] wurde nicht aufgenommen.

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −167.4 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), −163.5 (t, ³J_{p-CF,m-CF} = 20.4 Hz, 4F, *p*-CF-[B(C₆F₅)₄][−]), −133.0 (m_c, 8F, o-CF-[B(C₆F₅)₄][−]).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 15$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 8.6$.

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 15$ Hz): $\delta/\text{ppm} = (7.55\text{--}7.72)/8.6$.

3.3.2.7 NMR-spektroskopische Daten für eine Mischung aus **73a**⁺ und **73e**⁺

Eine Lösung des *N*-Silylpyridiniumions **73a**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (0.10M in CD_2Cl_2 , 0.25 mL, 25 μmol , 2.5 Äquiv.) wurde zu einer Lösung des *N*-Silylpyridiniumions **73e**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (0.05M in CD_2Cl_2 , 0.2 mL, 0.01 mmol, 1 Äquiv.) hinzugefügt. Die Probe wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt einen neuen Signalsatz für den geteilten Pyridinsubstituenten zwischen den Signalsätzen der isolierten Ionen **73a**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und **73e**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, was auf einen raschen Transfer des Pyridinliganden zwischen den Siliciumatomen hinweist. Eine Verschiebung der Resonanzen für die Silylfragmente von **73a**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und **73e**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurde nicht beobachtet.

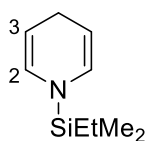
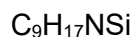
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73a⁺: Die erhaltenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.1 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 73e⁺: Die erhaltenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.6 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für den geteilten Pyridinliganden von 73a⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und **73e**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$:

^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.95$ (m_c , 2H, py-3-H), 8.45 (m_c , 1H, py-4-H), 8.51 (m_c , 2H, py-2-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 128.8$ (s, 2C, py-C-3), 146.1 (s_{br} , py-C-4), 147.2 (s, 2C, py-C-2).

3.3.3 1-(Ethylidimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin (**57b**)**57b**

M = 167.33 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 4 aus Pyridin (**55**, 20 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und Ethyldimethylsilan (**45b**, 1.0–10 Äquiv.) unter Verwendung des kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexes **23a**⁺[BAr^F₄][−] (3.5 mg, 2.5 μmol, 1.0 Mol-%) bei Raumtemperatur. Die Menge des Hydrosilans und des Lösungsmittels sowie die Ausbeute an **57b** sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.1: Synthese des Dihydropyridins **57b** unter verschiedenen Bedingungen.

 55 $\xrightarrow[\text{RT}]{\begin{array}{c} \mathbf{23a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^- \\ (1.0 \text{ Mol-\%}) \\ \text{EtMe}_2\text{SiH} (\mathbf{45b}) \end{array}}$ 57b				
Eintrag	Lösungsmittel	Äquiv. von 45b	Zeit	Ausbeute ^b von 57b
1	–	1	3 h	31%
2	–	10	3 h	81%
3 ^a	–	1	7 h	84%
4	Toluol (1.25M)	1	15 h	43%
5	CH ₂ Cl ₂ (1.25M)	1	15 h	38%

^a Siehe Lit. 76. ^b Isolierte Ausbeute.

*NMR-Spektroskopische Daten für **57b**:*

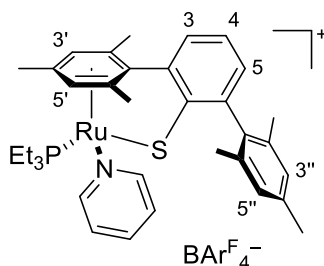
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.13 (s, 6H, SiCH₃), 0.62 (q, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.9 Hz, 2H, CH₂CH₃), 0.94 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.9 Hz, 3H, CH₂CH₃), 2.90–2.92 (m, 2H, 4-H), 4.40 (dt, ³J_{3-H,2-H} = 8.4 Hz, ³J_{3-H,4-H} = 3.2 Hz, 2H, 3-H), 5.87 (m_c, 2H, 2-H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −3.4 (s, 2C, SiCH₃), 6.9 (s, CH₂CH₃), 7.7 (s, CH₂CH₃), 22.9 (s, C-4), 99.7 (s, 2C, C-3), 129.0 (s, 2C, C-2).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 8$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.13/12.9$, $0.62/12.9$, $0.94/12.9$.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[76]

3.3.4 Synthese des Rutheniumkomplexes $75\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$



$75\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$

$\text{C}_{67}\text{H}_{57}\text{BF}_{24}\text{NPRuS}$

$M = 1507.08$ g/mol

*Bildung des Komplexes $75\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ aus $23\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und einem Überschuss Pyridin (**55**):*

In einer Glovebox wurde Pyridin (**55**, 0.20M in CD_2Cl_2 , 0.060 mL, 0.12 mmol, 1.2 Äquiv.) zu einer Lösung des kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexes $23\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (14.3 mg, 100 μmol , 1.00 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.5 mL) gegeben. Die entstandene rote Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht, wodurch voller Umsatz von $23\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ zum Pyridinaddukt $75\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ festgestellt wurde. Im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-NMR-Spektrum ist zudem ein dynamischer chemischer Austausch von $75\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ mit überschüssigem Pyridin (**55**) zu beobachten.

*Bildung des Komplexes $75\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ aus einem Überschuss $23\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ und Pyridin (**55**):*

In einer Glovebox wurde eine Lösung von Pyridin (**55**, 0.025M in CD_2Cl_2 , 0.10 mL, 25 μmol , 1.0 Äquiv.) zum kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex $23\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (7.1 mg, 0.050 μmol , 2.0 Äquiv.) gegeben. Zusätzliches CD_2Cl_2 (0.4 mL) wurde hinzugegeben und die grüne Lösung in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Direkte NMR-spektroskopische Vermessung zeigte die Bildung des Komplexes $75\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ sowie übrigen Komplex $23\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$. Das $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-NMR-Spektrum zeigt dynamischen chemischen Austausch von $75\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ mit überschüssigem $23\text{a}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$.

NMR-Spektroskopische Daten für 75a⁺[BAr^F₄]⁻:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.91 (m_c, 9H, CH₂CH₃), 1.63–1.79 (m, 6H, CH₂CH₃), 1.74 (d, $J_{6'-CH_3,P} = 2.4$ Hz, 3H, 6'-CH₃), 1.82 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.02 (s, 3H, 2''-CH₃)^{*}, 2.11 (s, 3H, 6''-CH₃)^{*}, 2.32 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.33 (s, 3H, 4''-CH₃), 5.16 (s, 1H, 5'-H), 5.43 (d, $J_{3'-H,P} = 4.5$ Hz, 1H, 3'-H), 6.95 (s_{br}, 1H, 3''-H)^{**}, 6.98 (s_{br}, 1H, 5''-H)^{**}, 6.99 (dd, $^3J_{5-H,4-H} = 7.4$ Hz, $^4J_{5-H,3-H} = 1.4$ Hz, 1H, 5-H), 7.14 (dd, $^3J_{3-H,4-H} = 7.4$ Hz, $^4J_{3-H,5-H} = 1.4$ Hz, 1H, 3-H), 7.21 (dd, $^3J_{4-H,5-H} = 7.4$ Hz, $^3J_{4-H,5-H} = 7.4$ Hz, 1H, 4-H), 7.29–7.32 (m, 2H, py-3-H), 7.56 (s, 4H, *p*-CH-BAr^F₄⁻), 7.72 (m_c, 8H, *o*-CH-BAr^F₄⁻), 7.82 (tt, $^3J_{py-4-H,py-3-H} = 7.7$ Hz, $^4J_{py-4-H,py-2-H} = 1.3$ Hz, 1H, py-4-H), 8.82 (s_{br}, 2H, py-2-H).

¹¹B{¹H}-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –6.6.

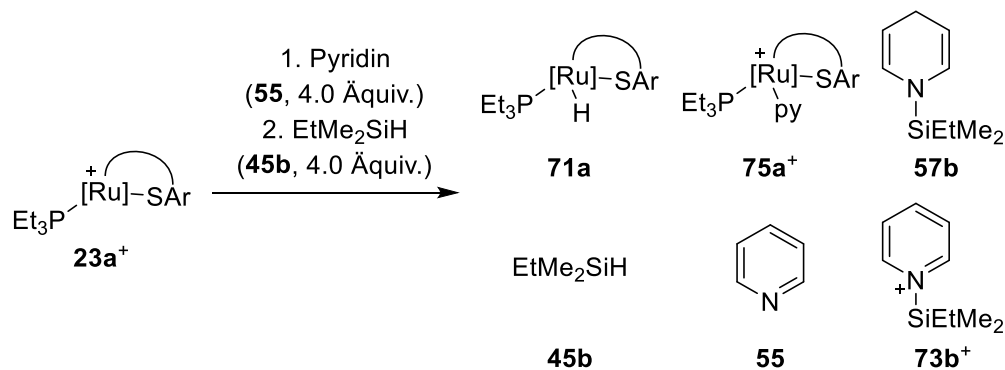
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 8.1 (d, $^2J_{C,P} = 4.8$ Hz, 3C, CH₂CH₃), 16.6 (s, 6'-CH₃), 18.2 (s, 2'-CH₃), 18.6 (d, $^1J_{C,P} = 27.5$ Hz, 3C, CH₂CH₃), 19.1 (s, 4'-CH₃), 20.4 (s, 2''-CH₃)^{*}, 20.6 (s, 6''-CH₃)^{*}, 21.3 (s, 4''-CH₃), 84.2 (s, C-2'), 86.5 (s, C-3'), 97.6 (d, $J_{C,P} = 2.3$ Hz, C-5'), 97.9 (d, $J_{C,P} = 9.4$ Hz, C-6'), 99.1 (s, C-4'), 116.6 (d, $J_{C,P} = 3.6$ Hz, C-1'), 117.9 (sept, $^3J_{C,F} = 4.2$ Hz, 4C, *p*-CH-BAr^F₄⁻), 124.4 (s, C-4), 125.0 (q, $^1J_{C,F} = 273$ Hz, 8C, CF₃), 126.6 (s_{br}, 2C, py-C-3), 126.9 (s, C-3), 128.4 (s, C-5'')^{**}, 128.5 (s, C-3'')^{**}, 129.3 (qq, $^2J_{C,F} = 31.7$ Hz, $^4J_{C,F} = 2.7$ Hz, 8C, *m*-C-BAr^F₄⁻), 130.6 (s, C-5), 134.7 (s, C-2), 135.2 (s_{br}, 8C, *o*-CH-BAr^F₄⁻), 136.3 (s, C-6'')^{***}, 136.6 (s, C-2'')^{***}, 137.1, 137.2 (2s, 2C, C-1'', C-4''), 139.7 (s_{br}, py-C-4), 142.6 (s, C-6), 154.7 (d, $J_{C,P} = 4.2$ Hz, C-1), 156.0 (s_{br}, 2C, py-C-2), 162.1 (q, $^1J_{C,B} = 50.0$ Hz, 4C, *i*-C-BAr^F₄⁻).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –62.8.

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 20.6.

3.3.5 Mechanistische Experimente

3.3.5.1 Reaktion des Komplexes **23a**⁺[BAr^F₄][−] mit einem Überschuss Pyridin (**55**) und Ethyldimethylsilan (**45b**)



In einer Glovebox wurde zur Synthese des Komplexes **75a**⁺[BAr^F₄][−] der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23a**⁺[BAr^F₄][−] (14 mg, 0.010 mmol, 1.0 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.3 mL) gelöst und Pyridin (**55**, 3.2 mg, 0.040 mmol, 4.0 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.1 mL) hinzugegeben. Zur Lösung des erhaltenen Komplexes **75a**⁺[BAr^F₄][−] wurde Ethyldimethylsilan (**45b**, 3.6 mg, 0.040 mmol, 4.0 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.1 mL) hinzugefügt. Die erhaltene rote Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die Bildung von Rutheniumhydrid **72a** sowie Pyridinaddukt **75a**⁺, Dihydropyridin **57b** und *N*-Silylpyridiniumion **73b**⁺ an. Außerdem wurden nicht umgesetztes Pyridin (**55**) und Hydrosilan **45b** sowie die Bildung kleiner Mengen von Et₃POSiEt₂Me⁺ (**76**⁺) detektiert.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **71a**:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −9.37 (d, *J*_{H,P} = 53.0 Hz, 1H, RuH), 1.42–1.57 (m, 6H, CH₂CH₃), 1.89 (s_{br}, 3H, 6'-CH₃), 1.93 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.00 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.28 (s, 3H, 4''-CH₃), 5.24 (s_{br}, 1H, 3'-H), 5.69 (s_{br}, 1H, 5'-H), 6.69 (d, ³*J*_{5-H,4-H} = 7.2 Hz, 1H, 5-H), 6.88, 6.90 (2s, je 1H, 3''-H, 5''-H), 7.10–7.11 (m, 1H, 3-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 41.7.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.1.1 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 75a⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.88–0.94 (m, 9H, CH₂CH₃), 1.65–1.78 (m, 6H, CH₂CH₃), 1.74 (s_{br}, 3H, 6'-CH₃), 1.82 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.03 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.12 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 2.33 (s, 6H, 4'-CH₃, 4''-CH₃), 5.16 (s, 1H, 5'-H), 5.43 (d, $J_{3'-H,P} = 3.5$ Hz, 1H, 3'-H), 6.95–7.00 (m, 3H, 5-H, 3''-H, 5''-H), 7.14 (d, $^3J_{3-H,4-H} = 7.4$ Hz, 1H, 3-H), 7.21 (dd, $^3J_{4-H,3-H} = 7.4$ Hz, $^3J_{4-H,5-H} = 7.4$ Hz, 1H, 4-H), 7.82 (t, $^3J_{py-4-H,py-3-H} = 7.1$ Hz, 1H, py-4-H), 8.83 (s_{br}, 2H, py-2-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 20.6.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.4 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 57b:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.13 (s, 6H, SiCH₃), 2.91 (s_{br}, 2H, 4-H), 4.40 (m_c, 2H, 3-H), 5.87 (m_c, 2H, 2-H).

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = 0.14/12.3, 0.96/12.9.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.3 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 45b:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.05–0.07 (m, 6H, SiCH₃), 0.54–0.60 (m, 2H, CH₂CH₃), 0.97 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.7$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 3.81 (m_c, 1H, SiH).

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = (0.05–0.07)/(–10.6), 0.97/(–10.6).

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen-Daten stimmen mit denen der Reinsubstanz **45b** überein.

und **73g**⁺[B(C₆F₅)₄][−] (~0.10M in CD₂Cl₂, ~0.050 mL, ~5.0 μmol, ~1.0 Äquiv.) wurde hinzugefügt. Die resultierende orange-braune Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren ergaben die Bildung von Pyridinaddukt **75a**⁺ sowie Hydrosilan **45b**. Außerdem wurde nicht umgesetztes Rutheniumhydrid **71a** detektiert. Dihydropyridin **57b** wurde nicht gebildet. Erwartetes Trimethylsilan und Diethylmethylsilan konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Diesen Verbindungen sind als ‚siliciumhaltige Nebenprodukte‘ zusammengefasst.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 71a:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −9.33 (d, $J_{\text{H,P}}$ = 53.0 Hz, 1H, RuH), 0.89–0.96 (m, 9H, CH₂CH₃), 1.46–1.61 (m, 6H, CH₂CH₃), 1.88 (d, $J_{6'\text{-CH}_3,\text{P}}$ = 1.9 Hz, 3H, 6'-CH₃), 1.94 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.96, 1.98 (2s, je 3H, 2''-CH₃, 6''-CH₃), 1.99 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.31 (s, 3H, 4''-CH₃), 5.20 (d, $J_{3'\text{-H,P}}$ = 3.3 Hz, 1H, 3'-H), 5.69 (s_{br}, 1H, 5'-H), 6.65 (d, $^3J_{5\text{-H},4\text{-H}}$ = 7.1 Hz, 1H, 5-H), 6.88 (s, 2H, 3''-H, 5''-H), 6.89 (dd, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}}$ = 7.3 Hz, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}}$ = 7.3 Hz, 1H, 4-H), 7.07 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}}$ = 7.3 Hz, 1H, 3-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 41.7.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.1.1 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 75a⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.65–1.78 (m, 6H, CH₂CH₃), 1.75 (s_{br}, 3H, 6'-CH₃), 1.82 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.03 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.12 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 2.31 (s, 6H, 4'-CH₃, 4''-CH₃), 5.17 (s, 1H, 5'-H), 5.44 (d, $J_{3'\text{-H,P}}$ = 4.1 Hz, 1H, 3'-H), 6.95–7.00 (m, 3H, 5-H, 3''-H, 5''-H), 7.15 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}}$ = 7.5 Hz, 1H, 3-H), 7.22 (dd, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}}$ = 7.3 Hz, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}}$ = 7.3 Hz, 1H, 4-H), 7.32 (m_c, 2H, py-3-H), 7.85 (t, $^3J_{\text{py-4-H},\text{py-3-H}}$ = 7.5 Hz, 1H, py-4-H), 8.85 (s_{br}, 2H, py-2-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 20.6.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.4 dokumentierten Daten überein.

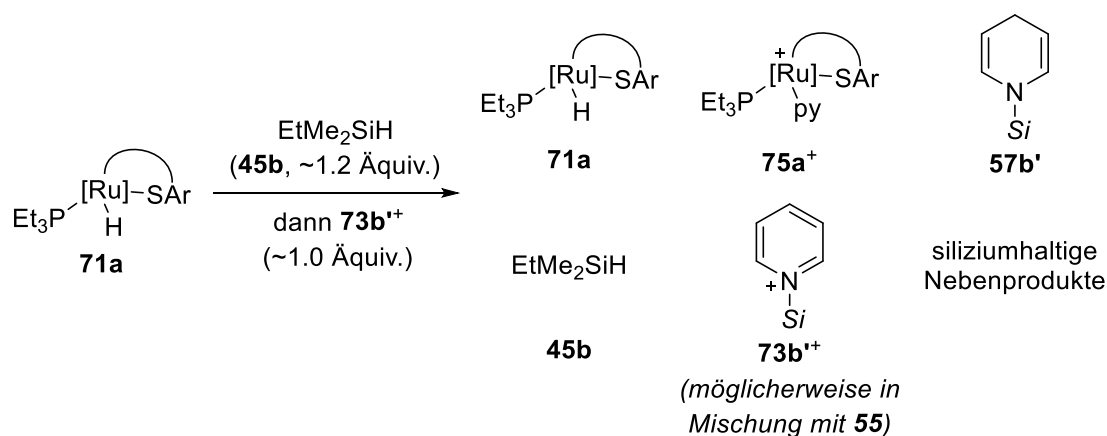
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 45b:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.04–0.08 (m, 6H, SiCH_3), 3.81 (m, 1H, SiH).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = (0.05–0.07)/(–10.6).

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Reinsubstanz **45b** überein.

3.3.5.3 Reaktion des Komplexes **71a** mit N -Silylpyridiniumion **73b**⁺⁺[²¹⁴] in Gegenwart von Hydrosilan **45b**



In einer Glovebox wurde das Rutheniumhydrid **71a** (6.8 mg, 12 μmol , 1.0 Äquiv.) mit Ethyldimethylsilan (**45b**, ~1.2 mg, ~14 μmol , ~1.2 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.1 mL) versetzt. Eine Mischung aus N -Silylpyridiniumionen **73b**⁺[B(C₆F₅)₄][–], **73f**⁺[B(C₆F₅)₄][–] und **73g**⁺[B(C₆F₅)₄][–] (~0.050M in CD_2Cl_2 , ~0.25 mL, ~12 μmol , ~1.0 Äquiv.) wurde hinzugefügt. Die resultierende orange-braune Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigen die Bildung von Pyridinaddukt **75a**⁺ und Dihydropyridin **57b**['] sowie siliciumhaltige Nebenprodukte. Außerdem wurden nicht umgesetztes Rutheniumhydrid **71a**, Hydrosilan **45b** und N -Silylpyridiniumion **73b**⁺⁺ sowie die Bildung von Et₃POSiEt₂Me⁺ (**76**⁺) detektiert. Das $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-NMR-Spektrum zeigt dynamischen chemischen Austausch von **71a** mit **75a**⁺ und **45a** sowie von **55/73b**⁺⁺ mit **75a**⁺ und **57b**['].

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **71a**:*

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -9.32$ (d, $J_{\text{H,P}} = 53.1$ Hz, 1H, RuH), 0.89–0.95 (m, 9H, CH_2CH_3), 1.46–1.62 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.90 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}} = 2.1$ Hz, 3H, 6'- CH_3), 1.95 (s, 3H, 4'- CH_3), 1.98, 2.00, 2.00 (3s, je 3H, 2'- CH_3 , 2''- CH_3 , 6''- CH_3), 2.32 (s, 3H, 4''- CH_3), 5.22 (d, $J_{3'-\text{H,P}} = 3.5$ Hz, 1H, 3'-H), 5.70 (s, 1H, 5'-H), 6.68 (d, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}} = 7.3$ Hz, 1H, 5-H), 6.90 (s, 2H, 3''-H, 5''-H), 6.92 (dd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.2$ Hz, 1H, 4-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 41.7$.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.3.1 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 75a⁺:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 1.67$ – 1.80 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.74 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}} = 2.6$ Hz, 3H, 6'- CH_3), 1.83 (s, 3H, 2'- CH_3), 2.05 (s, 3H, 2''- CH_3)*, 2.15 (s, 3H, 6''- CH_3)*, 2.32 (s, 6H, 4'- CH_3 , 4''- CH_3), 5.17 (s, 1H, 5'-H), 5.43 (d, $J_{3'-\text{H,P}} = 4.5$ Hz, 1H, 3'-H), 6.95 (s_{br}, 1H, 3''-H), 7.14 (dd, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{3-\text{H},5-\text{H}} = 1.2$ Hz, 1H, 3-H), 7.23 (dd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.3$ Hz, 1H, 4-H), 7.31 (m_c, 2H, py-3-H), 7.84 (m_c, 1H, py-4-H), 8.85 (s_{br}, 2H, py-2-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 20.6$.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.4 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 57b:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.15$ (s, 6H, SiCH_3), 0.64 (q, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.9$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.92–2.95 (m, 2H, 4-H), 4.42 (dt, $^3J_{3-\text{H},2-\text{H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}} = 3.2$ Hz, 2H, 3-H), 5.87 (m_c, 2H, 2-H).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 8$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.15/12.5$.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.3 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für die Mischung aus N-Silylpyridiniumion 73b⁺ und Pyridin (55):

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.76 (s, 6H, SiCH_3), 7.98 (m_c, 2H, py-3-H), 8.46 (t, $^3J_{\text{py-4-H, py-3-H}}$ = 7.7 Hz, 1H, py-4-H), 8.55 (d, $^3J_{\text{py-2-H, py-3-H}}$ = 6.5 Hz, 2H, py-2-H).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 0.77/44.8.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.2 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 45b:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.08–0.09 (m, 6H, SiCH_3), 0.57–0.62 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.83 (m_c, 1H, SiH).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = (0.08–0.09)/(–10.7).

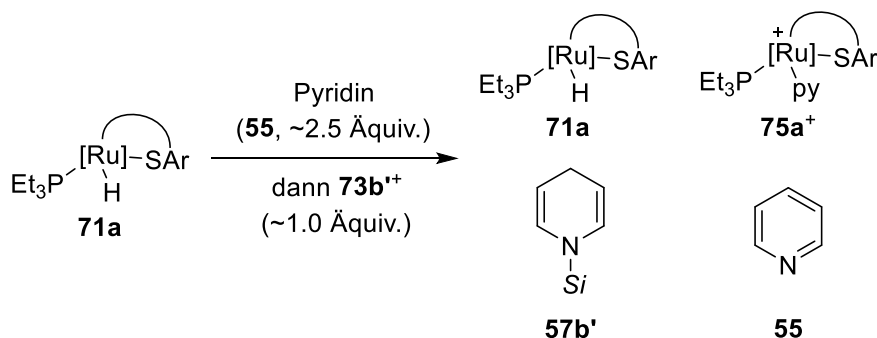
Die erhaltenen NMR-spektroskopischen-Daten stimmen mit denen der Reinsubstanz **45b** überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für $\text{Et}_3\text{POSiEt}_2\text{Me}^+$ (**76**⁺):*

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.46 (s, 6H, SiCH_3).

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[60]

3.3.5.4 Reaktion des Komplexes **71a** mit *N*-Silylpyridiniumion **73b**⁺ in Gegenwart von Pyridin (**55**)^[214]



In einer Glovebox wurde das Rutheniumhydrid **71a** (7.2 mg, 13 μ mol, 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) gelöst. Pyridin (**55**, ~2.5 mg, ~32 μ mol, ~2.5 Äquiv.) und anschließend eine Mischung aus *N*-Silylpyridiniumionen **73b**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, **73f**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und **73g**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (~0.050M in CD_2Cl_2 , ~0.25 mL, ~13 μ mol, ~1.0 Äquiv.) wurden hinzugefügt, worauf sich die Farbe der Reaktionsmischung augenblicklich von orange zu rot änderte. Die resultierende Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die Bildung von Pyridinaddukt **75a**⁺ und Dihydropyridin **57b**'. Außerdem wurde nicht umgesetztes Pyridin **55** detektiert. Rutheniumhydrid **71a** wurde ebenfalls beobachtet, was möglicherweise einem geringfügigen Überschuss im Vergleich zu eingesetztem *N*-Silylpyridiniumion **73b**⁺ geschuldet ist.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 71a:

¹H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = -9.28 (d, $J_{\text{H,P}}$ = 53.2 Hz, 1H, RuH), 1.47–1.63 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.91 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}}$ = 2.3 Hz, 3H, 6'- CH_3), 1.96 (s, 3H, 4'- CH_3), 2.00, 2.02, 2.02 (3s, je 3H, 2'- CH_3 , 2''- CH_3 , 6''- CH_3), 2.33 (s, 3H, 4''- CH_3), 5.22 (d, $J_{3'-\text{H,P}}$ = 3.4 Hz, 1H, 3'-H), 5.71 (s, 1H, 5'-H), 6.69 (dd, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}}$ = 7.3 Hz, $^4J_{5-\text{H},3-\text{H}}$ = 1.5 Hz, 1H, 5-H), 6.91 (s, 2H, 3''-H, 5''-H), 6.93 (dd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}}$ = 7.4 Hz, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}}$ = 7.4 Hz, 1H, 4-H), 7.10 (dd, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}}$ = 7.5 Hz, $^4J_{3-\text{H},5-\text{H}}$ = 1.4 Hz, 1H, 3-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 41.8.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.1.1 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 75a⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.89–0.97 (m, 9H, CH_2CH_3), 1.66–1.80 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.75 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}}$ = 2.6 Hz, 3H, 6'- CH_3), 1.83 (s, 3H, 2'- CH_3), 2.06 (s, 3H, 2''- CH_3)^{*}, 2.16 (s, 3H, 6''- CH_3)^{*}, 2.34 (s, 3H, 4'- CH_3), 2.36 (s, 3H, 4''- CH_3), 5.17 (s, 1H, 5'-H), 5.43 (d, $J_{3'-\text{H,P}}$ = 4.4 Hz, 1H, 3'-H), 6.98 (s_{br}, 1H, 3''-H)^{**}, 7.01–7.03 (m, 2H, 5-H, 5''-H^{**}), 7.17 (dd, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}}$ = 7.5 Hz, $^4J_{3-\text{H},5-\text{H}}$ = 1.4 Hz, 1H, 3-H), 7.24 (dd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}}$ = 7.4 Hz, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}}$ = 7.4 Hz, 1H, 4-H), 7.31 (m_c, 2H, py-3-H), 7.83 (tt, $^3J_{\text{py-4-H},\text{py-3-H}}$ = 7.7 Hz, $^4J_{\text{py-4-H},\text{py-2-H}}$ = 1.5 Hz, 1H, py-4-H), 8.85 (s_{br}, 2H, py-2-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 20.6.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.4 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 57b:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.16 (s, 6H, SiCH_3), 0.63–0.69 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.96–1.00 (m, 3H, CH_2CH_3), 2.94–2.96 (m, 2H, 4-H), 4.42–4.46 (m, 2H, 3-H), 5.88–5.93 (m, 2H, 2-H).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 8$ Hz): δ/ppm = 0.16/12.3.

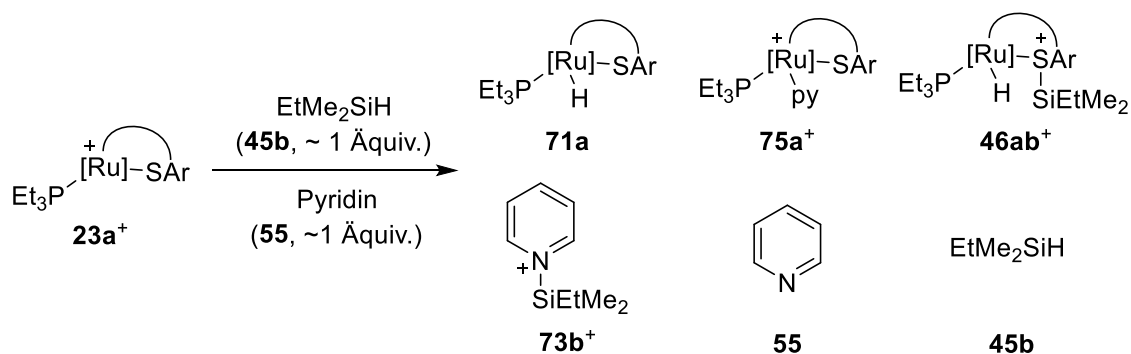
Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.3 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für Pyridin (55):

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 7.32–7.35 (m, 2H, py-3-H), 7.74 (tt, $^3J_{\text{py-4-H, py-3-H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{py-4-H, py-2-H}} = 1.8$ Hz, 1H, py-4-H), 8.50 (mc, 2H, py-2-H).

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten weichen geringfügig von denen der Reinsubstanz **55** ab, was sich auf einen dynamischen chemischen Austausch mit **75a**⁺ zurückführen lässt.

3.3.5.5 Reaktion des Komplexes **23a**⁺ mit äquimolaren Mengen Pyridin (**55**) und Hydrosilan **45b**



In einer Glovebox wurde der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23a**⁺[BAR^F₄][–] (14 mg, 0.010 mmol, 1.0 Äquiv.) vorgelegt und eine Lösung von Ethyldimethylsilan (**45b**, 0.2M in

CD₂Cl₂, 0.05 mL, 0.01 mmol, 1 Äquiv.) hinzugefügt, gefolgt von Pyridin (**55**, 0.2M in CD₂Cl₂, 0.05 mL, 0.01 mmol, 1 Äquiv.) und CD₂Cl₂ (0.5 mL). Die erhaltene rote Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die Bildung von Rutheniumhydrid **71a**, Pyridinaddukt **75a**⁺, Hydrosilanaddukt **46ab**⁺ und *N*-Silylpyridiniumion **73b**⁺. Überschüssiges Pyridin (**55**) und Hydrosilan **45b** sowie die teilweise Bildung von Et₃POSiEt₂Me⁺ (**76**⁺) und des Zersetzungsproduktes von **71a** in CD₂Cl₂ wurden beobachtet. Dihydropyridin **57b** wurde nicht detektiert.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 71a:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −9.34 (d, *J*_{H,P} = 54.2 Hz, 1H, RuH), 0.88–0.96 (m, 9H, CH₂CH₃), 1.46–1.59 (m, 6H, CH₂CH₃), 5.21 (s_{br}, 1H, 3'-H), 5.71 (s_{br}, 1H, 5'-H), 6.65–6.68 (m, 1H, 5-H), 6.88 (s, 2H, 3''-H, 5''-H), 7.09 (m_c, 1H, 3-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 41.8.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.1.1 dokumentierten Daten überein.

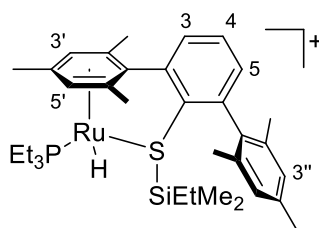
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 75a⁺:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.88–0.94 (m, 9H, CH₂CH₃), 1.63–1.78 (m, 6H, CH₂CH₃), 1.74 (d, *J*_{6'-CH₃,P} = 2.3 Hz, 3H, 6'-CH₃), 1.82 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.02 (s, 3H, 2''-CH₃)^{*}, 2.12 (s, 3H, 6''-CH₃)^{*}, 2.32 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.33 (s, 3H, 4''-CH₃), 5.15 (s, 1H, 5'-H), 5.43 (d, *J*_{3'-H,P} = 4.2 Hz, 1H, 3'-H), 6.95 (s_{br}, 1H, 3''-H)^{*}, 6.98 (s_{br}, 1H, 5''-H)^{*}, 7.14 (d, ³*J*_{3-H,4-H} = 7.4 Hz, 1H, 3-H), 7.21 (dd, ³*J*_{4-H,3-H} = 7.4 Hz, ³*J*_{4-H,5-H} = 7.4 Hz, 1H, 4-H), 7.29–7.31 (m, 2H, py-3-H), 7.82 (tt, ³*J*_{py-4-H,py-3-H} = 7.7 Hz, ⁴*J*_{py-4-H,py-2-H} = 1.3 Hz, 1H, py-4-H), 8.82 (s_{br}, 2H, py-2-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 20.6.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.4 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 46ab⁺:

**46ab⁺**

$$M = 653.98 \text{ g/mol}$$

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -8.13$ (d, $J_{\text{H,P}} = 49.9$ Hz, 1H, RuH), 5.81 (s_{br}, 1H, 3'-H), 6.13 (s, 1H, 5'-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 39.8$.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[60]

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für die Mischung aus N-Silylpyridiniumion 73b⁺ und Pyridin (55):

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.76$ (s, 6H, SiCH_3), 0.98–1.05 (m, 3H, CH_2CH_3), 1.16 (m_c, 2H, CH_2CH_3), 8.03 (dd, $^3J_{\text{py-3-H,py-2-H}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{py-3-H,py-4-H}} = 6.8$ Hz, 2H, py-3-H), 8.51 (m_c, 1H, py-4-H), 8.55 (d, $^3J_{\text{py-2-H,py-3-H}} = 6.0$ Hz, 2H, py-2-H).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 8$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.76/44.7$.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.2 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 45b:

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.08$ – 0.10 (m, 6H, SiCH_3), 0.59 (qd, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2,\text{SiH}} = 3.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 0.99 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.9$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 3.81 (m_c, 1H, SiH).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = (0.08$ – $0.10)/(-10.7)$, 0.99/ (-10.7) .

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen-Daten stimmen mit denen der Reinsubstanz 45b überein.

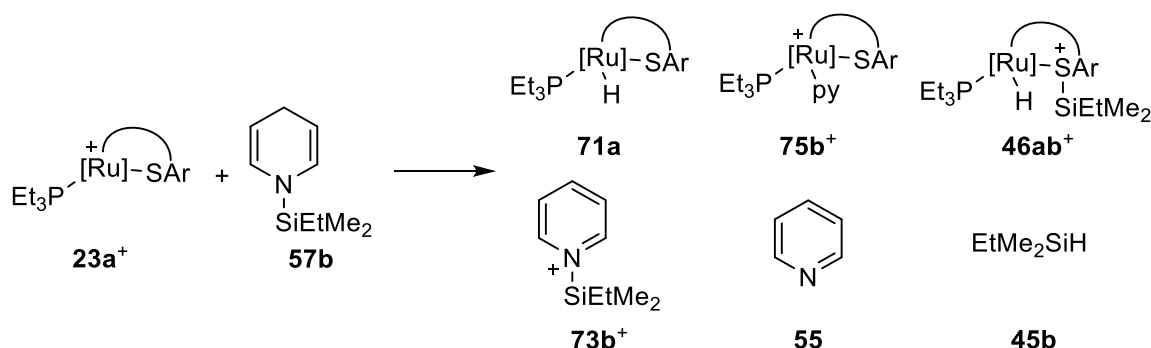
*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für Et₃POSiEt₂Me⁺ (**76⁺**):*

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.40 (s, 6H, SiCH₃), 0.82 (q, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.7 Hz, 2H, SiCH₂CH₃).

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 0.40/34.1.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[60]

3.3.5.6 Reaktion des Komplexes **23a⁺**[BAR^F₄][−] mit Dihydropyridin **57b**



In einer Glovebox wurde das Dihydropyridin **57b** (2.0 mg, 12 μmol, 2.0 Äquiv.) zu einer Lösung des kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexes **23a⁺**[BAR^F₄][−] (8.5 mg, 6.0 μmol, 1.0 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.6 mL) gegeben. Die erhaltene rote Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die Bildung des Rutheniumhydrids **71a**, Pyridinaddukt **75a⁺**, Hydrosilanaddukt **46ab⁺** und N-Silylpyridiniumion **73b⁺**. Zusätzlich wurden Pyridin (**55**) und Hydrosilan **45b** sowie die teilweise Bildung von Et₃POSiEt₂Me⁺ (**76⁺**) und des Zersetzungsproduktes von **71a** in CD₂Cl₂ beobachtet. Das Dihydropyridin **57b** wurde vollständig verbraucht. Das ¹H,¹H-EXSY-NMR-Spektrum zeigt dynamischen chemischen Austausch von **71a** mit **75a⁺** und **46ab⁺** sowie von **46ab⁺** mit **45b**.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **71a**:*

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −9.34 (d, J_{H,P} = 52.6 Hz, 1H, RuH), 0.89–0.95 (m, 9H, CH₂CH₃), 1.47–1.61 (m, 6H, CH₂CH₃), 5.21 (s_{br}, 1H, 3'-H), 5.71 (s_{br}, 1H, 5'-H), 6.67 (s_{br}, 1H, 5-H), 6.88 (s_{br}, 2H, 3''-H, 5''-H), 7.08–7.11 (s_{br}, 1H, 3-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 41.8$.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.1.1 dokumentierten Daten überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **75a**⁺:*

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.88\text{--}0.94$ (m, 9H, CH_2CH_3), 1.63–1.78 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.74 (d, $J_{6'\text{-CH}_3,\text{P}} = 2.6$ Hz, 3H, 6'- CH_3), 1.82 (s, 3H, 2'- CH_3), 2.02 (s, 3H, 2''- CH_3)*, 2.12 (s, 3H, 6''- CH_3)*, 2.33 (s, 6H, 4'- CH_3 , 4''- CH_3), 5.16 (s, 1H, 5'-H), 5.43 (d, $J_{3'\text{-H},\text{P}} = 4.2$ Hz, 1H, 3'-H), 6.95–7.00 (m, 3H, 5-H, 3''-H, 5''-H), 7.15 (dd, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 1.3$ Hz, 1H, 3-H), 7.21 (dd, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 7.4$ Hz, 1H, 4-H), 7.30 (m_c, 2H, py-3-H), 7.82 (tt, $^3J_{\text{py-4-H},\text{py-3-H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{py-4-H},\text{py-2-H}} = 1.4$ Hz, 1H, py-4-H), 8.83 (s_{br}, 2H, py-2-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 20.6$.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.3.4 dokumentierten Daten überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **46ab**⁺:*

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -8.13$ (d, $J_{\text{H},\text{P}} = 49.9$ Hz, 1H, RuH), -0.05 (s_{br}, 3H, SiCH_3), 0.13 (s_{br}, 3H, SiCH_3), 2.06–2.07 (m, 6H, 6'- CH_3 , 2''- CH_3), 2.22 (s, 3H, 6''- CH_3), 5.71 (s_{br}, 1H, 3'-H), 6.20 (s_{br}, 1H, 5'-H).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = (-0.05)/39.4$, 0.13/39.4.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 39.8$.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[60]

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für die Mischung aus N-Silylpyridiniumion **73b**⁺ und Pyridin (**55**):*

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.76 (s, 6H, SiCH_3), 1.03 (m_c , 3H, CH_2CH_3), 1.16 (m_c , 2H, CH_2CH_3), 8.05 (dd, $^3J_{\text{py-3-H, py-2-H}}$ = 6.9 Hz, $^3J_{\text{py-3-H, py-4-H}}$ = 6.9 Hz, 2H, py-3-H), 8.52 (m_c , 1H, py-4-H), 8.55 (d, $^3J_{\text{py-2-H, py-3-H}}$ = 5.6 Hz, 2H, py-2-H).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für J = 8 Hz): δ/ppm = 0.76/44.8, 1.03/44.8, 1.16/44.8.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten für das Silylfragment stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.2 dokumentierten Daten überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **45b**:*

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.08–0.10 (m, 6H, SiCH_3), 0.57 (m_c , 2H, CH_2CH_3), 0.99–1.03 (m, 3H, CH_2CH_3), 3.81 (m_c , 1H, SiH).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = (0.08–0.10)/(–10.5), (0.99–1.03)/(–10.5).

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Reinsubstanz **45b** überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für $\text{Et}_3\text{POSiEt}_2\text{Me}^+$ (**76⁺**):*

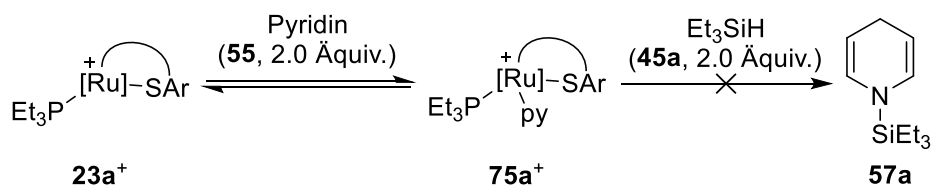
^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.40 (s, 6H, SiCH_3), 0.81 (q, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ = 7.7 Hz, 2H, SiCH_2CH_3).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 0.40/33.9.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[60]

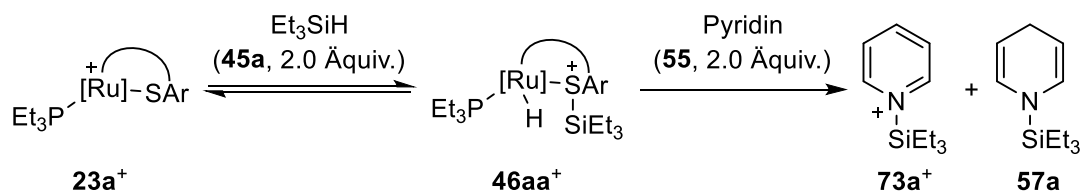
3.3.6 Synthese des Dihydropyridins **57a**

Versuch zur Synthese von **57a** ausgehend vom Pyridinaddukt **75a**⁺:



In einer Glovebox wurde eine Lösung von Pyridin (**55**, 0.025M in CD₂Cl₂, 0.20 mL, 5.0 µmol, 2.0 Äquiv.) zum kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23a**⁺[BAR^F₄]⁻ (3.5 mg, 2.5 µmol, 1.0 Äquiv.) hinzugefügt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die erhaltene rote Lösung mit einer Lösung von Triethylsilan (**45a**, 0.025M in CD₂Cl₂, 0.20 mL, 5.0 µmol, 2.0 Äquiv.) versetzt. CD₂Cl₂ (0.3 mL) wurde hinzugefügt, die erhaltene Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Dihydropyridin **57a** wurde nicht nachgewiesen.

Versuch zur Synthese von **57b** ausgehend vom Hydrosilanaddukt **46aa**⁺:



In einer Glovebox wurde eine Lösung von Triethylsilan (**45a**, 0.025M in CD₂Cl₂, 0.20 mL, 5.0 µmol, 2.0 Äquiv.) zum kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23a**⁺[BAR^F₄]⁻ (3.5 mg, 2.5 µmol, 1.0 Äquiv.) hinzugefügt. Nach Rühren für 5 min bei Raumtemperatur wurde die erhaltene gelbe Lösung mit einer Lösung von Pyridin (**55**, 0.025M in CD₂Cl₂, 0.20 mL, 5.0 µmol, 2.0 Äquiv.) versetzt. CD₂Cl₂ (0.3 mL) wurde hinzugefügt, die erhaltene Lösung in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten unter anderem die Bildung des N-Silylpyridiniumions **73a**⁺ sowie die Bildung des Dihydropyridins **57a**.

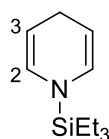
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für die Mischung aus N-Silylpyridiniumion **73a**⁺ und Pyridin (**55**):

^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.06 (t, $^3J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2}$ = 7.5 Hz, 9H, CH_2CH_3), 1.23 (q, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ = 7.6 Hz, 6H, CH_2CH_3), 7.84 (m_c, 2H, py-3-H), 8.56–8.58 (m, 3H, py-2-H, py-4-H).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für J = 8 Hz): δ/ppm = 1.06/44.2.

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten für das Silylfragment stimmen mit den in Kapitel 3.3.2.1 dokumentierten Daten überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 1-(Triethylsilyl)-1,4-dihydropyridin (57a):



57a

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NSi}$

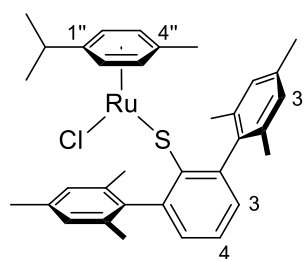
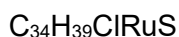
$M = 195.38 \text{ g/mol}$

^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.65 (q, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ = 7.9 Hz, 6H, CH_2CH_3), 2.92 (m_c, 2H, 4-H), 4.39 (m_c, 2H, 3-H), 5.85 (m_c, 2H, 2-H).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 0.65/14.4, (0.90–1.02)/14.4.

3.4 Darstellung eines dimeren Ruthenium–NHC-Komplexes und Anwendung in der Katalyse

3.4.1 [2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido(η^6 -*p*-cymen)-ruthenium(II) (**79**)

**79**

$$M = 616.27 \text{ g/mol}$$

In Anlehnung an eine Vorschrift von OHKI und TATSUMI^[40] wurde das Thiol **193** (1.5 g, 4.5 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (20 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. *n*BuLi (2.9M in Hexanfraktion, 1.5 mL, 4.5 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde hinzugefügt und die Mischung bei Raumtemperatur für 45 min gerührt. Das Rutheniumdimer **194** (1.4 g, 2.3 mmol, 0.50 Äquiv.) wurde in THF (5 mL) suspendiert und die Mischung auf 0°C gekühlt. Die Thiolatlösung wurde mit einer Spritze zu der Suspension gegeben, die sich von rot zu grün und nach einiger Zeit zu blau färbte. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 1.5 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Benzol (30 mL) wurde hinzugegeben, die Suspension über eine SCHLENK-Fritte filtriert und mit Benzol (15 mL) nachgewaschen. Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum liefert den Rutheniumkomplex **79** (2.9 g, 93%) als blau-schwarzen Feststoff.

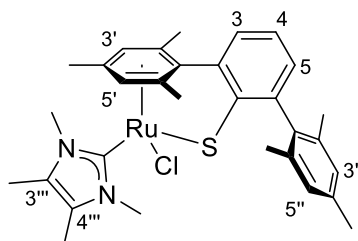
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 0.87 (d, ³*J*_{CH₃,CH} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.20–2.15 (m_c, 1H, CH(CH₃)₂), 2.22 (s, 6H, 4'-CH₃), 2.44 (s, 12H, 2'-CH₃), 4.51 (d, ³*J*_{3''-H,2''-H} = 6.1 Hz, 2H, 3''-H), 4.62 (d, ³*J*_{2''-H,3''-H} = 6.1 Hz, 2H, 2''-H), 6.85 (s_{br}, 4H, 3'-H), 7.02–7.09 (m, 2H, 3-H), 7.12–7.19 (m, 1H, 4-H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 18.9 (s, 4''-CH₃), 21.2 (s, 2C, 4'-CH₃), 21.8 (s, 4C, 2'-CH₃), 22.4 (s, 2C, CH(CH₃)₂), 31.0 (s, CH(CH₃)₂), 76.6 (s, 2C, C-2''), 78.7 (s, 2C, C-3''),

91.4 (s, C-4''), 101.0 (s, C-1''), 126.7 (s, C-4), 128.5 (s, 4C, C-3'), 129.3 (s, 2C, C-3), 135.2 (s, 2C, C-4'), 137.1 (s, 4C, C-2'), 140.6 (s, 2C, C-1'), 143.7 (s, 2C, C-2), 147.4 (s, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[40]

3.4.2 Darstellung des Ruthenium(II)-Chloridkomplexes **70e**



70e



$$M = 606.23 \text{ g/mol}$$

Dargestellt gemäß AAV 5 aus Rutheniumkomplex **79** (246 mg, 399 μmol , 1.00 Äquiv.) und freiem NHC-Liganden **77** (50 mg, 0.40 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (5 mL). Die Mischung wurde bei 90°C für 3 d gerührt und anschließend mit CH_2Cl_2 (~10 mL) verdünnt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Cyclohexan (5 mL) suspendiert. Die Mischung wurde filtriert und der Feststoff mit Cyclohexan ($3 \times 10 \text{ mL}$) und Benzol ($1 \times 3 \text{ mL}$) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70e** (216 mg, 89%) als brauner Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Ruthenium(II)-Chloridkomplexes **70e** wurden durch Lösen in einer Mischung aus CH_2Cl_2 und *n*-Pentan (~20:1) und langsamer Verdampfung der Lösungsmittel erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.79 (s, 3H, 2'- CH_3), 1.99 (s, 3H, 6'- CH_3), 2.01 (s, 3H, 2''- CH_3), 2.07 (s, 6H, 3'''- CH_3 , 4'''- CH_3), 2.13 (s, 3H, 6''- CH_3), 2.16 (s, 3H, 4'- CH_3), 2.30 (s, 3H, 4''- CH_3), 3.47 (s_{br}, 3H, 2'''- CH_3), 3.82 (s_{br}, 3H, 5'''- CH_3), 4.82 (s, 1H, 3'-H), 5.44 (s, 1H, 5'-H), 6.88 (dd, $^3J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 6.91 (s_{br}, 1H, 3''-H), 7.20 (s_{br}, 1H, 5''-H), 7.01 (dd, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 7.4 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7.08 (dd, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 9.7, 9.7 (2s, 2C, 3'''- CH_3 , 4'''- CH_3), 16.9 (s_{br}, 6'- CH_3), 17.8 (s_{br}, 2'- CH_3), 18.7 (s, 4'- CH_3), 20.6, 20.7 (2s, 2C, 2''- CH_3 , 6''- CH_3), 21.2 (s, 4''-

CH₃), 36.9 (s_{br}, 2C, 2'''-CH₃, 5'''-CH₃), 81.5 (s, C-2'), 83.1 (s, C-3'), 93.5 (s, C-4'), 94.2 (s, C-6'), 97.3 (s, C-5'), 106.6 (s, C-1'), 121.2 (s, C-4), 126.6, 126.6 (2s_{br}, 2C, C-3''', C-4'''), 127.0 (s, C-3), 128.3, 128.8 (2s, 2C, C-3'', C-5''), 128.9 (s, C-5), 135.7 (s, C-2''), 136.4 (s, C-4''), 137.2 (s, C-6''), 137.7 (s, C-2), 138.5 (s, C-1''), 141.8 (s, C-6), 160.6 (s, C-1), 172.3 (s, C-1''').

HRMS (ESI) für C₃₁H₃₇N₂RuS⁺ [M-Cl]⁺:

ber. 571.1715

gef. 571.1709

Elementaranalyse:

ber. C 61.42

H 6.15

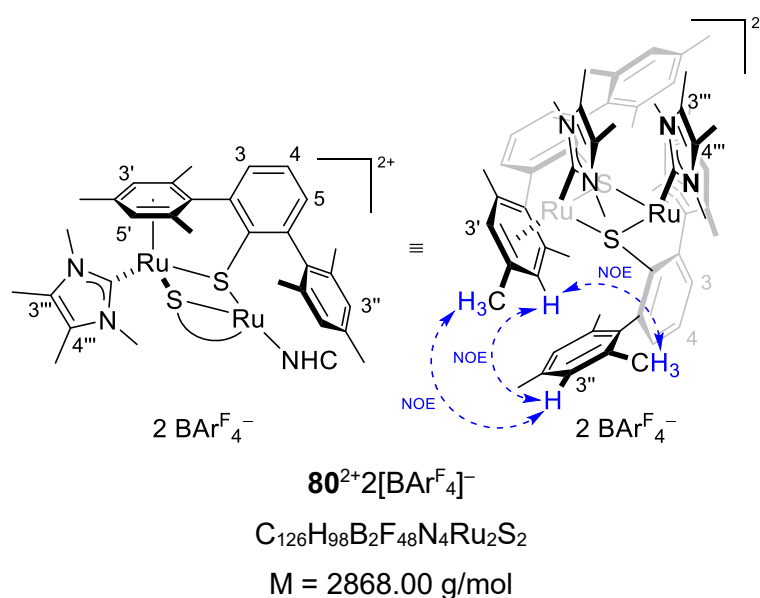
N 4.62

gef. C 61.53

H 6.20

N 4.57

3.4.3 Darstellung des dimeren Ruthenium-NHC-Komplexes $80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$



Gemäß AAV 2 wurden in einer Glovebox der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70e** (33 mg, 54 μmol , 1.0 Äquiv.) und NaBAr^F₄ (48 mg, 54 μmol , 1.0 Äquiv.) in einem 5-mL-Gewindeglas vorgelegt und mit CH₂Cl₂ (2 mL) versetzt. Die Lösung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen die Farbe von braun zu blau und anschließend erneut zu braun wechselte. Die Reaktionsmischung wurde außerhalb der Glovebox mit CH₂Cl₂ (5 mL) verdünnt, anschließend über einen PTFE-Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Benzol (3 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde der dimere Ruthenium-NHC-Komplex **80**²⁺2[BAr^F₄]⁻ (77 mg, 99%) als brauner Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse

geeignete Kristalle des dimeren, dikationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplexes $80^{2+}2[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ wurden durch Lösen in CH_2Cl_2 und langsamer Verdampfung des Lösungsmittels erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.19 (s, 6H, 2'- CH_3), 1.26 (s, 6H, 4'- CH_3), 1.86 (s, 6H, 4'''- CH_3), 2.07 (s, 6H, 6''- CH_3), 2.12 (s, 6H, 6'- CH_3), 2.19 (s, 6H, 3'''- CH_3), 2.33 (s, 6H, 4''- CH_3), 2.63 (s, 6H, 2''- CH_3), 3.00 (s, 6H, 2'''- CH_3), 3.16 (s, 6H, 5'''- CH_3), 4.46 (s, 2H, 3'-H), 5.53 (s, 2H, 5'-H), 6.92 (s_{br}, 2H, 5''-H), 7.20 (s_{br}, 2H, 3''-H), 7.35 (dd, $^3J_{5\text{-H},4\text{-H}}$ = 7.6 Hz, $^4J_{5\text{-H},3\text{-H}}$ = 1.5 Hz, 2H, 5-H), 7.43 (dd, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}}$ = 7.5 Hz, $^4J_{3\text{-H},5\text{-H}}$ = 1.6 Hz, 2H, 3-H), 7.54–7.57 (m, 8H, *p*-CH- BAr_4^{F}), 7.62 (dd, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}}$ = 7.5 Hz, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}}$ = 7.5 Hz, 2H, 4-H), 7.70–7.74 (m, 16H, *m*-CH- BAr_4^{F}).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –6.6.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 9.2 (s, 2C, 4'''- CH_3), 10.1 (s, 2C, 3'''- CH_3), 17.4 (s, 2C, 6'- CH_3), 18.0, 18.0 (2s, je 2C, 2'- CH_3 , 4'- CH_3), 20.9 (s, 2C, 4''- CH_3), 23.1, 23.2 (2s, je 2C, 2''- CH_3 , 6''- CH_3), 36.1 (s, 2C, 5'''- CH_3), 37.8 (s, 2C, 2'''- CH_3), 85.9 (s, 2C, C-5'), 88.1 (s, 2C, C-3'), 90.7 (s, 2C, C-2'), 94.2 (s, 2C, C-4'), 97.5 (s, 2C, C-6'), 111.1 (s, 2C, C-1'), 117.7–118.0 (m, 8C, *p*-CH- BAr_4^{F}), 124.9 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 272 Hz, 16C, CF_3), 127.8 (s, 2C, C-3'''), 128.8, 129.0 (2s, je 2C, C-3, C-4), 129.1 (s, 2C, C-4'''), 128.8 (m, 16C, *m*-C- BAr_4^{F}), 130.0 (s, 2C, C-5''), 130.9 (s, 2C, C-3''), 135.2 (s_{br}, 16C, *o*-CH- BAr_4^{F}), 135.9 (s, 2C, C-2''), 136.1 (s, 2C, C-5), 137.2 (s, 2C, C-1''), 137.5 (s, 2C, C-6''), 139.4 (s, 2C, C-4''), 142.8, 145.3, 146.0 (3s, je 2C, C-1, C-2, C-6), 162.1 (q, $^1J_{\text{C},\text{B}}$ = 49.8 Hz, 8C, *i*-C- BAr_4^{F}), 167.0 (s, 2C, C1''').

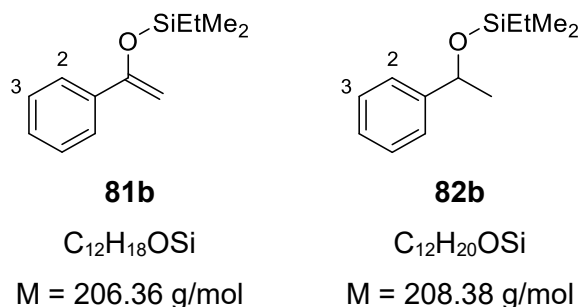
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –62.8.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{Ru}_2\text{S}_2^{2+}$ [$\text{M}-2\text{BAr}_4^{\text{F}}$] $^{2+}$:	ber.	571.1715
	gef.	571.1718

Elementaranalyse:	ber.	C 52.47	H 3.44	N 1.95	S 2.24
	gef.	C 50.10	H 3.70	N 1.94	S 1.58

3.4.4 Verwendung von Ruthenium(II)-NHC-Komplexen in der Katalyse

3.4.4.1 Hydrosilylierung und dehydrierende Kupplung von Acetophenon (**1**)



*Synthese von **81b** und **82b** mit vorgebildetem Komplex $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$:*

In einer Glovebox wurde der dimere Rutheniumkomplex $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ (2.9 mg, 1.0 μ mol, 0.50 Mol-%) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und Acetophenon (**1**, 24 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) sowie Ethyldimethylsilan (**45b**, 88 mg, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Versetzen mit einer Mischung aus Cyclohexan, *tert*-Butylmethylether und Triethylamin (80:5:1, 0.5 mL) beendet und mit derselben Mischung (5 mL) über mit wenig Kieselgel bedecktes Celite® filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (1 $\times$ 7.5 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 20 mL Vorlauf, 20 mL, #2–4) lieferte eine Mischung des Silylenolethers **81b** und des Silylethers **82b** (76:24, 33 mg, 80%) als farblose Flüssigkeit.

Das Verhältnis von **81b** zu **82b** wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale bei 4.91 und 4.86 ppm im 1H -NMR-Spektrum bestimmt.

*Synthese von **81b** und **82b** durch in-situ-Erzeugung von $23e^+[BAr^F_4]^-$:*

In einer Glovebox wurden der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70e** (1.2 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) und $NaBAr^F_4$ (1.8 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und Acetophenon (**1**, 24 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) sowie Ethyldimethylsilan (**45b**, 89 mg, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv.) wurden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Versetzen mit einer Mischung aus Cyclohexan, *tert*-Butylmethylether und Triethylamin (80:5:1, 0.5 mL) beendet und mit derselben Mischung (5 mL) über mit wenig Kieselgel bedecktes Celite® filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des

Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (1 × 7.5 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 20 mL Vorlauf, 20 mL, #2–4) lieferte eine Mischung des Silylenolethers **81b** und des Silylethers **82b** (75:25, 39 mg, 95%) als farblose Flüssigkeit.

Das Verhältnis von **81b** zu **82b** wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale bei 4.91 und 4.86 ppm im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

NMR-Spektroskopische Daten für 81b:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.25 (s, 6H, SiCH_3), 0.75 (q, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.9$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.01 (t, $^3J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 7.9$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.43 (d, $^3J_{\text{CH}_2\text{A}, \text{CH}_2\text{B}} = 1.7$ Hz, 1H, CH_2A), 4.91 (d, $^3J_{\text{CH}_2\text{B}, \text{CH}_2\text{A}} = 1.7$ Hz, 1H, CH_2B), 7.27–7.34 (m, 3H, 3-H, 4-H), 7.59–7.61 (m, 2H, 2-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –1.9 (s, 2C, SiCH_3), 6.8 (s, CH_2CH_3), 8.6 (s, CH_2CH_3), 91.0 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 125.3 (s, 2C, C-2), 128.2, 128.3 (2s, 3C, C-3, C-4), 137.7 (s, C-1), 155.9 (s, C–O).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = 20.1.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[73]

NMR-Spektroskopische Daten für 82b:

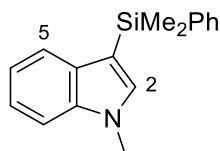
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.05 (s, 3H, SiCH_3), 0.06 (s, 3H, SiCH_3), 0.52–0.58 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.92 (t, $^3J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 7.9$ Hz, 3H, SiCH_2CH_3), 1.44 (d, $^3J_{\text{CH}_3, \text{CH}} = 6.4$ Hz, 3H, CHCH_3), 4.86 (q, $^3J_{\text{CH}, \text{CH}_3} = 6.4$ Hz, 1H, CHCH_3), 7.21–7.24 (m, 1H, 4-H), 7.27–7.24 (m, 2H, 3-H), 7.59–7.61 (m, 2H, 2-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –2.0 (s, SiCH_3), –2.0 (s, SiCH_3), 6.9 (s, CH_2CH_3), 8.6 (s, CH_2CH_3), 27.1 (s, CHCH_3), 70.7 (s, CHCH_3), 125.5 (s, 2C, C-2), 126.9, 128.3 (2s, 3C, C-3, C-4), 146.8 (s, C-1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = 17.8.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[215]

3.4.4.2 Darstellung von 3-(Dimethyl(phenyl)silyl)-1-methyl-1*H*-indol (**49ac**)



49ac

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NSi}$

$M = 265.43 \text{ g/mol}$

Synthese von **49ac** mit vorgebildetem Komplex $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$:

In einer Glovebox wurde der dimere Rutheniumkomplex $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (5.6 mg, 2.0 μmol , 0.65 Mol-%) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und 1-Methylindol (**49a**, 40 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) sowie Dimethylphenylsilan (**45c**, 55 mg, 0.40 mmol, 1.3 Äquiv.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei 80°C für 41 h gerührt. Anschließend wurde mit Triethylamin (0.1 mL) verdünnt und mit einer Mischung aus Cyclohexan, *tert*-Butylmethylether und Triethylamin (80:5:1, 5 mL) über mit wenig Kieselgel bedecktes Celite® filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde im Hochvakuum über 5 h bei 60°C getrocknet. Indol **49ac** (61 mg, 77%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Synthese von **49ac** durch *in-situ*-Erzeugung von $\mathbf{23e}^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$:

In einer Glovebox wurden der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70e** (2.4 mg, 4.0 μmol , 1.3 Mol-%) und $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ (3.6 mg, 4.1 μmol , 1.4 Mol-%) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und 1-Methylindol (**48a**, 40 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und Dimethylphenylsilan (**45c**, 56 mg, 0.41 mmol, 1.3 Äquiv.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei 80°C für 41 h gerührt. Anschließend wurde mit Triethylamin (0.1 mL) verdünnt und mit einer Mischung aus Cyclohexan, *tert*-Butylmethylether und Triethylamin (80:5:1, 5 mL) über mit wenig Kieselgel bedecktes Celite® filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde im Hochvakuum über 5 h bei 60°C getrocknet. Indol **49ac** (48 mg, 60%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

^[215] M. Mewald, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2012.

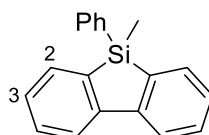
NMR-Spektroskopische Daten für 49ac:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.61 (s, 6H, SiCH_3), 3.79 (s, 3H, NCH_3), 7.04 (s, 1H, 2-H), 7.08 (ddd, $^3J_{6\text{-H},5\text{-H}} = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J_{6\text{-H},8\text{-H}} = 0.9 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7.22–7.26 (m, 1H, 7-H), 7.33–7.37 (m, 4H, 8-H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.58 (mc, 1H, 5-H), 7.60–7.62 (m, 2H, *o*-CH- C_6H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –1.2 (s, 2C, SiCH_3), 32.9 (s, NCH_3), 107.1 (s, C-3), 109.5 (s, C-7), 119.6 (s, C-5), 121.7 (s, C-6), 122.2 (s, C-4), 127.9, 129.0 (2s, 3C, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 133.0 (s, C-9), 134.2 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 136.5 (s, C-2), 138.7 (s, C-8), 139.6 (s, *i*-C- C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7 \text{ Hz}$): δ/ppm = –14.2.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[65]

3.4.4.3 Darstellung von 5-Methyl-5-phenyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (84**)****84**

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Si}$

$M = 272.42 \text{ g/mol}$

Synthese von **84 mit vorgebildetem Komplex $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$:**

Gemäß AAV 6 wurde zum dimeren Rutheniumkomplex $\mathbf{80}^{2+}2[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (2.9 mg, 1.0 μmol , 0.50 Mol-%) [1,1'-Biphenyl]-2-yl(methyl)(phenyl)silan (**83**, 54 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min auf 140°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Verschlusskappe des Gefäßes mit einer Kanüle perforiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 15 cm, Cyclohexan, 5 mL Vorlauf, 4 mL, #71–125) lieferte das Dibenzosilol **84** (37.5 mg, 69%) als weißen Feststoff.

*Synthese von **84** durch in-situ-Erzeugung von $23e^+[BAr^F_4]^-$:*

Gemäß AAV 6 wurde zum Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70e** (1.2 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) und $NaBAr^F_4$ (1.8 mg, 2.0 μ mol, 1.0 Mol-%) [1,1'-Biphenyl]-2-yl(methyl)(phenyl)silan (**83**, 54 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min auf 140°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Verschlusskappe des Gefäßes mit einer Kanüle perforiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 16 cm, Cyclohexan, 10 mL Vorlauf, 6 mL, #44–104) lieferte das Dibenzosilol **84** (46 mg, 84%) als weißen Feststoff.

*Analytische Daten für **84**:*

$R_f = 0.45$ (Cyclohexan).

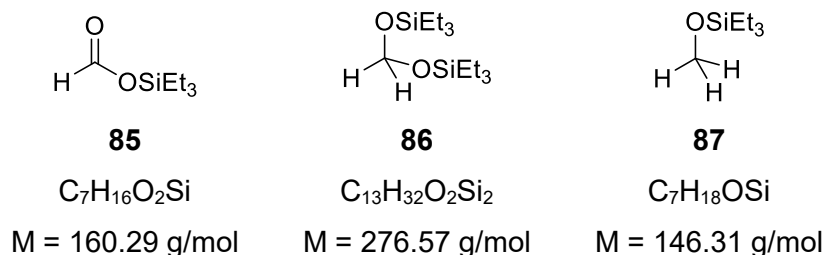
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 0.75$ (s, 3H, $SiCH_3$), 7.29 (ddd, $^3J_{3-H,2-H} = 7.2$ Hz, $^3J_{3-H,4-H} = 7.2$ Hz, $^4J_{3-H,5-H} = 0.9$ Hz, 2H, 3-H), 7.31–7.34 (m, 2H, *m*-CH- C_6H_5), 7.38–7.40 (m, 1H, *p*-CH- C_6H_5), 7.47 (ddd, $^3J_{4-H,3-H} = 7.6$ Hz, $^3J_{4-H,5-H} = 7.6$ Hz, $^4J_{4-H,2-H} = 1.4$ Hz, 2H, 4-H), 7.56–7.58 (m, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 7.66 (ddd, $^3J_{2-H,3-H} = 7.2$ Hz, $^4J_{2-H,4-H} = 1.3$ Hz, $^5J_{2-H,5-H} = 0.8$ Hz, 2H, 2-H), 7.87 (d, $^3J_{5-H,4-H} = 7.7$ Hz, 2H, 5-H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = -4.9$ (s, $SiCH_3$), 121.1 (s, 2C, C-5), 127.7 (s, 2C, C-3), 128.2 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 130.0 (s, *p*-CH- C_6H_5), 130.6 (s, 2C, C-4), 133.5 (s, 2C, C-2), 134.6 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 134.8 (s, *i*-C- C_6H_5), 137.5 (s, 2C, C-1), 148.5 (s, 2C, C-6).

$^{29}Si\{^1H\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/ppm = -5.6$.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[70]

3.4.4.4 Hydrosilylierung von Kohlenstoffdioxid zu Triethylsilylformat (**85**), 3,3,7,7-Tetraethyl-4,6-dioxa-3,7-disilanonan (**86**) und Triethyl(methoxy)silan (**87**)



Synthese von **85** und **86** mit vorgebildetem Komplex $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$:

In einer Glovebox wurde der dimere Rutheniumkomplex $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ (4.7 mg, 1.6 μmol , 2.0 Mol-%) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und Triethylsilan (**45a**, 9.4 mg, 81 μmol , 1.0 Äquiv.), Toluol (~8 mg) und C_6D_6 (0.4 mL) wurden hinzugefügt. Die Mischung wurde in ein NMR-Überdruckröhrchen überführt und ein ^1H -NMR-Spektrum zur Kalibrierung des internen Standards aufgenommen. Das NMR-Röhrchen wurde unter CO_2 -Druck (>99.95 Vol-%, 5.0 bar, ~2.0 mmol, ~25 Äquiv.) gesetzt und auf 80°C erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion (Tabelle 3.2) wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Tabelle 3.2: Hydrosilylierung von CO_2 mit $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ als Katalysator.

$Et_3SiH + CO_2 \xrightarrow[C_6D_6, 80^\circ C]{80^{2+}[2BAr^F_4]^{2-} (2.0 \text{ Mol-\%})}$				
45a		85	86	87
Zeit (h)	Umsatz von 45a (%)	Verhältnis (%)		
		85	86	87
1	15	29	71	<1
3	40	22	88	<1
8	83	15	85	<1
24	>99	17	83	<1

Synthese von **85**, **86** und **87** durch in-situ-Erzeugung von $23e^+[BAr^F_4]^-$:

In einer Glovebox wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70e** (2.0 mg, 3.3 μmol , 4.1 Mol-%) und $NaBAr^F_4$ (3.0 mg, 3.4 μmol , 4.0 Mol-%) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und Triethylsilan (**45a**, 9.3 mg, 80 μmol , 1.0 Äquiv.), Toluol (~8 mg) und C_6D_6 (0.4 mL) wurden hinzugefügt. Die Mischung wurde in ein NMR-Überdruckröhrchen überführt und ein ^1H -

NMR-Spektrum zur Kalibrierung des internen Standards aufgenommen. Das NMR-Röhrchen wurde unter CO₂-Druck (>99.95 Vol-%, 5.0 bar, ~2.0 mmol, ~25 Äquiv.) gesetzt und auf 80°C erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion (Tabelle 3.3) wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt.

Tabelle 3.3: Hydrosilylierung von CO₂ mit *in-situ*-erzeugtem Katalysator **23e**⁺[BAr^F₄]⁻.

$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{C}_6\text{D}_6, 80^\circ\text{C}]{\text{70e (4.1 Mol-\%)} \atop \text{NaBARF}_4 (4.0 \text{ Mol-\%})}$		$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OSiEt}_3$	+	$\text{H}-\text{C}(\text{OSiEt}_3)_2$	+	$\text{H}-\text{C}(\text{H})_2-\text{OSiEt}_3$
45a		85		86		87
Zeit (h)	Umsatz von 45a (%)	Verhältnis (%)				
		85	86	87		
1	68	17	81	1		
3	>99	26	72	2		

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 85:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 7.74 (s, 1H, CH).

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 86:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.65 (q, ³J_{CH₂CH₃} = 8.0 Hz, 12H, CH₂CH₃), 1.03 (t, ³J_{CH₃CH₂} = 8.0 Hz, 18H, CH₂CH₃), 5.06 (s, 2H, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 5.3 (s, 6C, CH₂CH₃), 7.0 (s, 6C, CH₂CH₃), 84.5 (s, CH₂).

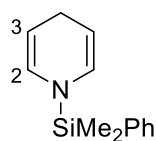
¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500MHz/99MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.65/18.5, 1.03/18.5, 5.06/18.5.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 87:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 3.31 (s, 3H, CH₃).

Die analytischen Daten für **85**, **86** und **87** stimmen mit denen der Literatur überein.^[216]

^[216] a) Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7751–7760; b) J. Zheng, S. Chevance, C. Darcel, J.-B. Sortais, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10010–10012; c) A.

3.4.4.5 Darstellung von 1-(Dimethyl(phenyl)silyl)-1,4-dihydropyridin (**57c**)**57c**C₁₃H₁₇NSi

M = 215.37 g/mol

Synthese von 57c mit vorgebildetem Komplex 80²⁺2[BAr^F₄]⁻:

Dargestellt gemäß AAV 4 aus dem dimeren Rutheniumkomplex **80²⁺2[BAr^F₄]⁻** (3.6 mg, 1.3 µmol, 0.50 Mol-%), Pyridin (**55**, 20 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und Dimethylphenylsilan (**45c**, 34 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 17 h. Anschließend wurde die Reaktion durch Versetzen mit einer Mischung aus Cyclohexan, *tert*-Butylmethylether und Triethylamin (80:5:1, 0.5 mL) beendet und mit derselben Mischung (5 mL) über mit wenig Kieselgel bedecktes Celite[®] filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Dihydropyridin **57c** (47 mg, 87%) als gelbliches, viskoses Öl erhalten.

Synthese von 57c durch in-situ-Erzeugung von 23e⁺[BAr^F₄]⁻:

Dargestellt gemäß AAV 4 aus dem Ruthenium(II)-Chloridkomplex **70e** (1.5 mg, 2.5 µmol, 1.0 Mol-%), NaBAr^F₄ (2.2 mg, 2.5 µmol, 1.0 Mol-%), Pyridin (**55**, 20 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und Dimethylphenylsilan (**45c**, 34 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 17 h. Anschließend wurde die Reaktion durch Versetzen mit einer Mischung aus Cyclohexan, *tert*-Butylmethylether und Triethylamin (80:5:1, 0.5 mL) beendet und mit derselben Mischung (5 mL) über mit wenig Kieselgel bedecktes Celite[®] filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Trocknen im Hochvakuum lieferte das Dihydropyridin **57c** (53 mg, 98%) als gelbliches, viskoses Öl.

NMR-Spektroskopische Daten für **57c**:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.18 (s, 6H, SiCH_3), 3.04–3.79 (m, 2H, 4-H), 4.50 (dt, $^3J_{3\text{-H},2\text{-H}}$ = 8.5 Hz, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}}$ = 3.2 Hz, 2H, 3-H), 5.90 (dt, $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}}$ = 8.5 Hz, $^4J_{2\text{-H},4\text{-H}}$ = 1.4 Hz, 2H, 2-H), 7.13–7.16 (m, 3H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.44–7.46 (m, 2H, *o*-CH- C_6H_5).

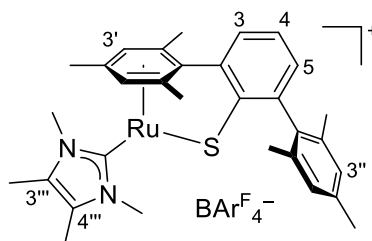
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –2.5 (s, 2C, SiCH_3), 23.2 (s, C-4), 100.6 (s, 2C, C-3), 128.3 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5)*, 129.1 (s, 2C, C-2), 130.0 (s, *p*-CH- C_6H_5)*, 134.2 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 136.9 (s, *i*-C- C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 2.2.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[76]

3.4.5 NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Aktivierung des Dimers **80²⁺2[BAr^F₄][–]**

3.4.5.1 Reversible Bildung des monomeren Komplexes **23e⁺[BAr^F₄][–]** bei erhöhten Temperaturen



23e⁺[BAr^F₄][–]

$\text{C}_{63}\text{H}_{49}\text{BF}_{24}\text{N}_2\text{RuS}$

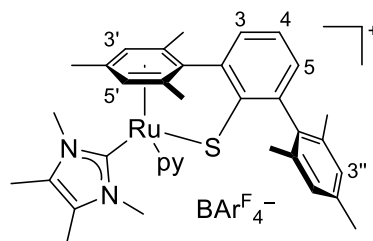
$M = 1434.00 \text{ g/mol}$

Eine Lösung des dimeren Rutheniumkomplexes **80²⁺2[BAr^F₄][–]** (5.6 mg, 2.0 μmol) in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.5 mL) wurde in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. ^1H -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur, 40°C, 60°C und 80°C aufgenommen. Ein weiteres ^1H -NMR Spektrum wurde nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommen. Die Experimente zeigten die teilweise und reversible Bildung des Monomers **23e⁺[BAr^F₄][–]** bei Temperaturen ab 60°C.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für $23e^+[BAr^F_4]^-$:

1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): δ/ppm = 1.80 (s, 6H, CH_3), 1.81 (s, 6H, CH_3), 1.94 (s, 3H, CH_3), 1.98 (s, 6H, CH_3), 3.09 (s, 6H, $2'''$ - CH_3), 4.58 (s, 2H, $3'$ -H).

3.4.5.2. Aufbrechen des Dimers $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ durch Koordination von Pyridin (**55**)



$75e^+[BAr^F_4]^-$

$\text{C}_{68}\text{H}_{54}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{RuS}$

$M = 1513.10 \text{ g/mol}$

In einem NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil wurde Pyridin (**55**, 0.20M in CD_2Cl_2 , 0.10 mL, 20 μmol , 10 Äquiv.) zu einer Lösung des dimeren Rutheniumkomplexes $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ (5.6 mg, 2.0 μmol , 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 4 d zur Reaktion gebracht. 1H -NMR-spektroskopische Messungen zeigten die teilweise Bildung des Pyridinaddukts $75e^+[BAr^F_4]^-$ neben nicht umgesetztem Rutheniumdimer $80^{2+}2[BAr^F_4]^-$ (Verhältnis $75e^+:80^{2+} = \sim 1:3$) und freiem Pyridin (**55**). Das $^1H, ^1H$ -EXSY-NMR-Spektrum zeigt dynamischen chemischen Austausch von $75e^+[BAr^F_4]^-$ mit **55**.

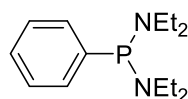
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für $75e^+[BAr^F_4]^-$:

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.74 (s, 3H, CH_3), 1.91 (s, 3H, CH_3), 2.02 (s, 3H, CH_3), 2.09 (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.28 (s, 3H, CH_3), 5.00 (s, 1H, $3'$ -H), 5.71 (s, 1H, $5'$ -H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 7.13–7.17 (m, 2H, py-3-H), 7.95 (s_{br} , 2H, py-2-H). Die Signale für die NCH_3 -Gruppen sind bis in die Basislinie verbreitert.

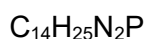
3.5 Darstellung chiraler Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe

3.5.1 Darstellung des phosphorstereogenen Phosphins (^PS)-93

3.5.1.1 *N,N,N',N'*-Tetraethyl-1-phenylphosphinamin (**94**)



94



$M = 252.34 \text{ g/mol}$

Dichlor(phenyl)phosphin (13.6 mL, 100 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in Et₂O (120 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Diethylamin (45.5 mL, 440 mmol, 4.40 Äquiv.) wurde über einen Tropftrichter zugetropft und die erhaltene Suspension nach vollständiger Zugabe 1.5 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert und flüchtige Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Destillation des Rückstands im Vakuum lieferte das Phosphinamin **94** (22.0 g, 87%) als farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 100°C (4.8×10^{-1} mbar).

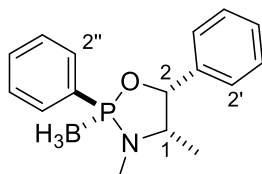
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 1.14$ (t, $^3J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 7.2 \text{ Hz}$, 12H, CH₂CH₃), 3.08–3.14 (m, 8H, CH₂CH₃), 7.24–7.27 (m, 1H, *p*-CH-C₆H₅), 7.35 (m_c, 2H, *m*-CH-C₆H₅), 7.46 (m_c, 2H, *o*-CH-C₆H₅).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 14.7$ (d, $^3J_{\text{C}, \text{P}} = 3.0 \text{ Hz}$, 4C, CH₂CH₃), 43.0 (d, $^2J_{\text{C}, \text{P}} = 16.5 \text{ Hz}$, 4C, CH₂CH₃), 127.3 (d, $^4J_{\text{C}, \text{P}} = 1.9 \text{ Hz}$, *p*-CH-C₆H₅), 128.2 (d, $^3J_{\text{C}, \text{P}} = 3.1 \text{ Hz}$, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 131.1 (d, $^2J_{\text{C}, \text{P}} = 16.3 \text{ Hz}$, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 142.1 (d, $^1J_{\text{C}, \text{P}} = 2.8 \text{ Hz}$, *i*-C-C₆H₅).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 27.9$.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[141]

3.5.1.2 (^P*R*,4*S*,5*R*)-2,5-Diphenyl-3,4-dimethyl-1,3,2-oxazaphospholidin-2-boran
[(^P*R*,4*S*,5*R*)-**95**]



(^P*R*,4*S*,5*R*)-**95**

C₁₆H₂₁BNOP

M = 285.13 g/mol

In einem 500-mL-Dreihalskolben wurde das Phosphinamin **94** (13 mL, 51 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (250 mL) vorgelegt und (–)-Ephedrin (9.3 g, 56 mmol, 1.1 Äquiv.) hinzugefügt. Die Mischung wurde für 7 h unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde BH₃·DMS (5.4 mL, 57 mmol, 1.1 Äquiv.) langsam hinzugetropft und die erhaltene Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (8 × 5 cm, Toluol, 100 mL, #2–5) lieferte die Titelverbindung (^P*R*,4*S*,5*R*)-**95** (7.6 g, 53%) als farbloses Öl.

R_f = 0.70 (Toluol).

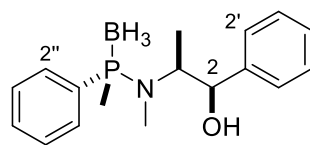
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.83 (d, ³J_{1-CH₃,1-H} = 6.5 Hz, 3H, 1-CH₃), 1.00 (q, ¹J_{BH₃,B} = 92.7 Hz, 3H, BH₃), 2.68 (d, ³J_{NCH₃,P} = 10.8 Hz, 3H, NCH₃), 3.69 (m_c, 1H, 1-H), 5.60 (dd, ³J_{2-H,1-H} = 6.2 Hz, ³J_{2-H,P} = 3.1 Hz, 1H, 2-H), 7.32 (m_c, 1H, 4'-H), 7.36–7.41 (m, 4H, 2'-H, 3'-H), 7.48–7.52 (m, 2H, 3''-H), 7.54–7.58 (m, 1H, 4''-H), 7.83 (m_c, 2H, 2''-H).

¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –40.4 (d, ¹J_{B,P} = 77.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 13.7 (d, ³J_{C,P} = 3.3 Hz, 1-CH₃), 29.5 (d, ²J_{C,P} = 6.5 Hz, NCH₃), 59.1 (s_{br}, C-1), 84.3 (d, ²J_{C,P} = 7.5 Hz, C-2), 126.8 (s, 2C, C-2'), 128.4 (s, C-4'), 128.5 (s, 2C, C-3'), 128.7 (d, ³J_{C,P} = 9.8 Hz, 2C, C-3''), 131.0 (d, ²J_{C,P} = 12.3 Hz, 2C, C-2''), 132.5 (s, C-4''), 133.1 (d, ¹J_{C,P} = 44.1 Hz, C-1''), 136.4 (d, ³J_{C,P} = 5.4 Hz, C-1').

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 133.0 (q, ¹J_{B,P} = 74.6 Hz).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[140]

3.5.1.3 Phosphinboran (PR,1R,2S)-**96**(PR,1R,2S)-**96** $C_{17}H_{25}BNOP$ $M = 301.18 \text{ g/mol}$

Eine Lösung des Phosphinborans (PR,4S,5R)-**95** (6.8 g, 24 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (25 mL) wurde auf -78°C gekühlt und tropfenweise mit MeLi (1.6M in Et_2O , 15 mL, 24 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei -78°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O (20 mL) beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester ($2 \times 30 \text{ mL}$) extrahiert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($10 \times 6.5 \text{ cm}$, Toluol:Essigsäureethylester = 65:5, 100 mL, #9–18) lieferte die Titelverbindung (PR,1R,2S)-**96** (4.1 g, 57%, d.r. > 90:10) als weißen Feststoff.

$R_f = 0.29$ (Toluol:Essigsäureethylester = 95:5).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.67$ (q_{br}, $^1J_{\text{BH}_3,\text{B}} = 91.0 \text{ Hz}$, 3H, BH_3), 1.16 (d, $^3J_{1-\text{CH}_3,1-\text{H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 3H, 1- CH_3), 1.45 (d, $^2J_{\text{PCH}_3,\text{P}} = 10.8 \text{ Hz}$, 3H, PCH_3), 1.86 (s_{br}, 1H, OH), 2.40 (d, $^3J_{\text{NCH}_3,\text{P}} = 8.6 \text{ Hz}$, 3H, NCH_3), 3.95 (m_c, 1H, 1-H), 4.66 (d, $^3J_{2-\text{H},1-\text{H}} = 6.2 \text{ Hz}$, 1H, 2-H), 7.01–7.05 (m, 2H, 2''-H), 7.18–7.22 (m, 2H, 3''-H), 7.24–7.32 (m, 4H, 3'-H, 4'-H, 4''-H), 7.35–7.37 (m, 2H, 2'-H).

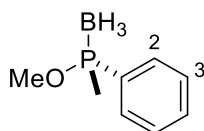
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -37.1$ (d, $^1J_{\text{B,P}} = 67.5 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 11.4$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 41.3 \text{ Hz}$, PCH_3), 14.1 (s, 1- CH_3), 29.1 (s_{br}, NCH_3), 58.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.2 \text{ Hz}$, C-1), 78.0 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.2 \text{ Hz}$, C-2), 126.9 (s, 2C, C-2'), 128.1 (s, C-4'), 128.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10.0 \text{ Hz}$, 2C, C-3''), 128.7 (s, 2C, C-3'), 130.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10.2 \text{ Hz}$, 2C, C-2''), 130.7 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2.3 \text{ Hz}$, C-4''), 133.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 65.3 \text{ Hz}$, C-1''), 142.1 (s, C-1').

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 65.9$ (q, $^1J_{\text{P,B}} = 64.5 \text{ Hz}$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[140]

3.5.1.4 (^PS)-Methoxy(methyl)(phenyl)phosphinboran [(^PS)-**97**]



(^PS)-**97**

C₈H₁₄BOP

M = 167.98 g/mol

Zu einer Lösung des Phosphinborans (^PR,1*R*,2*S*)-**96** (3.96 g, 13.1 mmol, 1.00 Äquiv.) in Methanol (105 mL) wurde konzentrierte Schwefelsäure (96%-ig, 0.73 mL, 13 mmol, 1.0 Äquiv.) gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 44 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 11 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 100:0→95:5, 100 mL, #9–14) lieferte die Titelverbindung (^PS)-**97** (1.6 g, 72%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.45 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.79 (qd, ¹J_{BH₃,B} = 95.3 Hz, ²J_{BH₃,P} = 15.4 Hz, 3H, BH₃), 1.70 (d, ²J_{PCH₃,P} = 9.3 Hz, 3H, PCH₃), 3.57 (d, ³J_{OCH₃,P} = 12.3 Hz, 3H, OCH₃), 7.48–7.51 (m, 2H, 3-H), 7.53–7.57 (m, 1H, 4-H), 7.77–7.81 (m, 2H, 2-H).

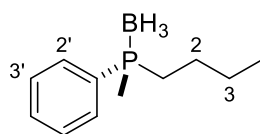
¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –40.7 (d, ¹J_{B,P} = 68.7 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 16.2 (d, ¹J_{C,P} = 46.8 Hz, PCH₃), 53.7 (d, ²J_{C,P} = 2.8 Hz, OCH₃), 128.9 (d, ³J_{C,P} = 10.0 Hz, 2C, C-3), 130.8 (d, ²J_{C,P} = 11.1 Hz, 2C, C-2), 131.8 (d, ¹J_{C,P} = 55.6 Hz, C-1), 132.3 (d, ⁴J_{C,P} = 2.3 Hz, C-4).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 113.0 (q, ¹J_{B,P} = 67.5 Hz).

[α]_D²⁰ = –86 (c = 2.23, CHCl₃).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[140]

3.5.1.5 (^PS)-*n*-Butyl(methyl)(phenyl)phosphinboran [(^PS)-**98**](^PS)-**98**C₁₁H₂₀BP

M = 194.06 g/mol

In einem SCHLENK-Kolben wurde das Phosphinboran (^PS)-**97** (0.75 g, 4.5 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (8 mL) gelöst und die Lösung auf –20°C gekühlt. *n*BuLi (2.3M in Hexanfraktion, 3.9 mL, 8.9 mmol, 2.0 Äquiv.) wurde zugegeben, die Mischung 30 min bei –20°C und anschließend 1 h bei 0°C gerührt. Aufgrund unvollständigen Umsatzes (¹H-NMR-Spektrum) wurde bei 0°C erneut *n*BuLi (2.3M in Hexanfraktion, 3.9 mL, 8.9 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und die Mischung für weitere 18 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O (5 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 15 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5, 20 mL, #2–12) lieferte die Titelverbindung (^PS)-**98** (0.45 g, 52%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.45 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.79 (qs_{br}, ¹J_{BH₃,B} = 94.2 Hz, 3H, BH₃), 0.87 (t, ³J_{4-H,3-H} = 7.2 Hz, 3H, 4-H), 1.32–1.40 (m, 3H, 2-H, 3-HA), 1.42–1.51 (m, 1H, 3-HB), 1.54 (d, ²J_{PCH₃,P} = 10.0 Hz, 3H, PCH₃), 1.77–1.89 (m, 2H, 1-H), 7.45–7.52 (m, 3H, 3'-H, 4'-H), 7.71 (m_c, 2H, 2'-H).

¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –39.6 (d, ¹J_{B,P} = 60.4 Hz).

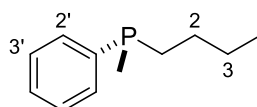
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 10.9 (d, ¹J_{C,P} = 38.6 Hz, PCH₃), 13.7 (s, C-4), 24.3 (d, ²J_{C,P} = 13.5 Hz, C-2), 25.2 (s, C-3), 27.3 (d, ¹J_{C,P} = 36.9 Hz, C-1), 128.9 (d, ³J_{C,P} = 9.6 Hz, 2C, C-3'), 130.1 (d, ¹J_{C,P} = 53.1 Hz, C-1'), 131.3 (d, ⁴J_{C,P} = 2.7 Hz, C-4'), 131.5 (d, ²J_{C,P} = 8.8 Hz, 2C, C-2').

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.8 (q, ¹J_{P,B} = 58.7 Hz).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.4$ ($c = 0.77$, CHCl_3).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[143]

3.5.1.6 (^PS)-*n*-Butyl(methyl)(phenyl)phosphin [(^PS)-**93**]



(^PS)-**93**

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{P}$

$M = 180.23 \text{ g/mol}$

In einer Glovebox wurde das Phosphinboran (^PS)-**98** (0.11 g, 0.57 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (2.5 mL) gelöst und DABCO (0.19 g, 1.7 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und entgastes *n*-Hexan (5 mL) zugegeben. Die Mischung wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert und mit entgastem *n*-Hexan (10 mL) nachgespült. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt. Nach Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wurde das Phosphin (^PS)-**93** (73 mg, 72%) als farblose Flüssigkeit erhalten.^[217]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.79$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2 \text{ Hz}$, 3H, 4-H), 1.12 (d, $^2J_{\text{PCH}_3, \text{P}} = 3.6 \text{ Hz}$, 3H, PCH_3), 1.23–1.37 (m, 4H, 2-H, 3-H), 1.41–1.48 (m, 1H, 1-HA), 1.55–1.60 (m, 1H, 1-HB), 7.08–7.17 (m, 3H, 3'-H, 4'-H), 7.46 (m_c, 2H, 2'-H).

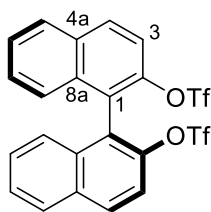
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 12.0$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 15.7 \text{ Hz}$, PCH_3), 14.0 (s, C-4), 24.6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11.6 \text{ Hz}$, C-2), 28.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 13.5 \text{ Hz}$, C-3), 31.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 11.9 \text{ Hz}$, C-1), 128.5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8.6 \text{ Hz}$, 2C, C-3'), 128.6 (s, C-4'), 131.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 18.6 \text{ Hz}$, 2C, C-2'), 141.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 16.1 \text{ Hz}$, C-1').

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -36.6$.

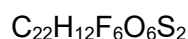
^[217] In einem unabhängigen Experiment wurde eine Mischung des entschützten Phosphins (^PS)-**93** mit Spuren von DABCO sowie Startmaterial (^PS)-**98** erhalten. Auch diese Mischung konnte ohne weitere Aufreinigung im Folgeschritt zur Synthese von Ruthenium(II)-Chloridkomplexen (siehe Kapitel 3.5.3) eingesetzt werden.

3.5.2. Darstellung von Phosphepinderivaten

3.5.2.1 (*S_a*)-1,1'-Binaphthalin-2,2'-diylbis(trifluormethansulfonat) [(*S_a*)-**103**]



(*S_a*)-**103**



$$M = 550.44 \text{ g/mol}$$

Zu einer Lösung von (*S_a*)-BINOL (14.3 g, 50.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und Pyridin (**55**, 12.2 mL, 150 mmol, 3.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wurde bei 0°C langsam Trifluormethansulfonsäureanhydrid (19.4 mL, 115 mmol, 2.30 Äquiv.) zugegeben. Die Kühlung wurde entfernt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Zugabe von *n*-Pentan (40 mL) wurde die erhaltene Suspension über Kieselgel filtriert und mit CH_2Cl_2 /*n*-Pentan (1:1) nachgewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Bistriflat (*S_a*)-**103** (25.3 g, 92%) als farbloses, viskoses Öl erhalten, das nach Lagerung bei 5–7°C kristallisierte.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.29 (d, $^3J_{8\text{-H},7\text{-H}}$ = 8.5 Hz, 2H, 8-H), 7.42 (ddd, $^3J_{7\text{-H},8\text{-H}}$ = 8.3 Hz, $^3J_{7\text{-H},6\text{-H}}$ = 7.1 Hz, $^4J_{7\text{-H},5\text{-H}}$ = 1.3 Hz, 2H, 7-H), 7.60 (ddd, $^3J_{6\text{-H},5\text{-H}}$ = 8.1 Hz, $^3J_{6\text{-H},7\text{-H}}$ = 7.0 Hz, $^4J_{6\text{-H},8\text{-H}}$ = 1.3 Hz, 2H, 6-H), 7.64 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}}$ = 9.0 Hz, 2H, 3-H), 8.02 (d, $^3J_{5\text{-H},6\text{-H}}$ = 8.3 Hz, 2H, 5-H), 8.15 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}}$ = 9.0 Hz, 2H, 4-H).

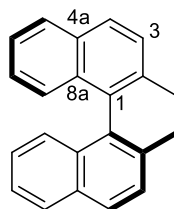
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 118.3 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 320 Hz, 2C, CF_3), 119.5 (s, 2C, C-3), 123.6 (s, 2C, C-1), 126.9 (s, 2C, C-8), 127.5 (s, 2C, C-6), 128.1 (s, 2C, C-7), 128.5 (s, 2C, C-5), 132.1 (s, 2C, C-4), 132.5 (s, 2C, C-4a), 133.3 (s, 2C, C-8a), 145.6 (s, 2C, C-2).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (471 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –74.6.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2^+ [\text{M}+\text{NH}_4]^+$:	ber.	568.0323
	gef.	568.0328

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[138,218]

3.5.2.2 (S_a)-2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl [(S_a)-**104**]



(S_a)-104



$$M = 282.39 \text{ g/mol}$$

Das Bistriflat (S_a)-**103** (5.14 g, 9.33 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in Et₂O (15 mL) gelöst und NiCl₂dppp (0.36 g, 0.66 mmol, 7.1 Mol-%) zugegeben. Die Mischung wurde auf 0°C gekühlt und Methylmagnesiumbromid (3.0M in Et₂O, 13 mL, 37 mmol, 4.0 Äquiv.) wurde mit einer Spritze langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 19 h gerührt, wobei auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach vollständiger Reaktion (DC) wurde langsam H₂O (20 mL) zugefügt, bis die Gasentwicklung beendet war. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit H₂O (3 × 20 mL) und anschließend mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 19 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 200 mL Vorlauf, 200 mL, #4–9) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**104** (2.5 g, 95%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.63 (Cyclohexan).

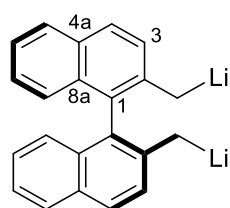
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.05 (s, 6H, CH₃), 7.06 (d, ³J_{8-H,7-H} = 8.4 Hz, 2H, 8-H), 7.22 (ddd, ³J_{7-H,8-H} = 8.4 Hz, ³J_{7-H,6-H} = 7.0 Hz, ⁴J_{7-H,5-H} = 1.4 Hz, 2H, 7-H), 7.40 (ddd, ³J_{6-H,5-H} = 8.1 Hz, ³J_{6-H,7-H} = 7.0 Hz, ⁴J_{6-H,8-H} = 1.2 Hz, 2H, 6-H), 7.52 (d, ³J_{3-H,4-H} = 8.4 Hz, 2H, 3-H), 7.88–7.92 (m, 4H, 4-H, 5-H).

^[218] T. H. Wöste, M. Oestreich, *ChemCatChem* **2012**, 4, 2096–2101.

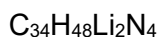
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 20.2 (s, 2C, CH_3), 125.0 (s, 2C, C-6), 125.8 (s, 2C, C-8), 126.2 (s, 2C, C-7), 127.6, 128.1 (2s, je 2C, C-4, C-5), 128.9 (s, 2C, C-3), 132.4 (s, 2C, C-4a), 132.9 (s, 2C, C-8a), 134.4 (s, 2C, C-2), 135.3 (s, 2C, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[219]

3.5.2.3 Darstellung von (*S_a*)-**105** durch Dilithiierung von (*S_a*)-**104**



(*S_a*)-**105**



$M = 526.67 \text{ g/mol}$

In Anlehnung an eine Vorschrift von GLADIALI und BELLER^[146] wurde *n*BuLi (2.9M in Hexanfraktion, 3.0 mL, 8.7 mmol, 2.5 Äquiv.) in einem 50-mL-SCHLENK-Kolben vorgelegt und die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Et_2O (7 mL) aufgenommen und die Mischung auf 0°C gekühlt. Eine Lösung von (*S_a*)-**104** (1.0 g, 3.5 mmol, 1.0 Äquiv.) in Et_2O (7 mL) wurde tropfenweise zugegeben, gefolgt von frisch destilliertem TMEDA (1.3 mL, 8.8 mmol, 2.6 Äquiv.). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension über eine SCHLENK-Fritte filtriert und der erhaltene Feststoff mit trockenem *n*-Hexan (15 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde das Dilithiumsalz (*S_a*)-**105** (0.92 g, 51%) als roter Feststoff erhalten.

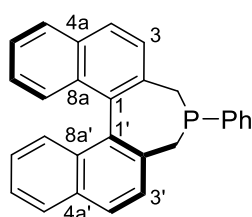
^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.49–1.82 (m, 32H, NCH_2 , NCH_3), 1.89 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}} = 3.6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2A), 2.14 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 3.6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2B), 6.71 (ddd, $^3J_{6\text{-H},5\text{-H}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J_{6\text{-H},8\text{-H}} = 1.2 \text{ Hz}$, 2H, 6-H), 6.94 (ddd, $^3J_{7\text{-H},8\text{-H}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{7\text{-H},6\text{-H}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J_{7\text{-H},5\text{-H}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, 7-H), 7.07 (d, $^3J_{8\text{-H},7\text{-H}} = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, 8-H), 7.14 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, 3-H), 7.34 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, 4-H), 7.53 (dd, $^3J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{5\text{-H},7\text{-H}} = 1.3 \text{ Hz}$, 2H, 5-H).

^[219] P. C. Bulman Page, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1543–1546.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (194 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.8$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 43.5$ (s, 2C, CH_2Li), 45.6 (s, 8C, NCH_3), 56.6 (s, 4C, NCH_2), 108.6 (s, 2C, C-Ar), 114.5 (s, 2C, C-6), 118.8 (s, 2C, C-8), 126.2 (s, 2C, C-Ar), 126.3 (s, 2C, C-4), 127.3 (s, 2C, C-3), 127.5 (s, 2C, C-7), 128.8 (s, 2C, C-5), 137.0 (s, 2C, C-Ar), 150.1 (s, 2C, C-Ar).

3.5.2.4 (*S_a*)-4-Phenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepin [(*S_a*)-**99**]



(*S_a*)-**99**

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{P}$

$M = 388.45 \text{ g/mol}$

In Anlehnung an eine Vorschrift von BELLER^[135a] wurde eine Suspension des Dilithiumsalzes (*S_a*)-**105** (1.0 g, 1.8 mmol, 1.0 Äquiv.) in *n*-Hexan (10 mL) auf 0°C gekühlt. Dichlor(phenyl)phosphin (0.27 mL, 2.0 mmol, 1.1 Äquiv.) in *n*-Hexan (5 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O /Toluol (1:1, 20 mL) beendet, die Phasen wurden getrennt und die Lösungsmittel der organischen Phase unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (5 × 15 cm, Cyclohexan:Toluol = 5:1, 20 mL, #43–82) lieferte die Titelverbindung (*S_a*)-**99** (523 mg, 75%) als weißen Feststoff.

$R_f = 0.51$ (Cyclohexan:Toluol = 1:1).

^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 2.81$ – 2.82 (m, 2H, PCH_2), 2.85 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{CH}_2\text{B}'} = 11.6$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{P}} = 3.0$ Hz, 1H, $\text{PCH}_2\text{A}'$), 3.05 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{P}} = 16.9$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'} = 11.6$ Hz, 1H, $\text{PCH}_2\text{B}'$), 6.93 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 8.3$ Hz, 1H, 3-H), 7.18–7.31 (m, 9H, 7-H, 8-H, 7'-H, 8'-H, *m*-CH- C_6H_5 , *o*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.40 (ddd, $^3J_{6\text{-H},5\text{-H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 5.6$ Hz, $^4J_{6\text{-H},8\text{-H}} = 2.2$ Hz, 1H, 6-H), 7.44 (m_c , 1H, 6'-H), 7.69 (d, $^3J_{3'\text{-H},4'\text{-H}} = 8.4$ Hz, 1H, 3'-H), 7.71 (d, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 8.4$

Hz, 1H, 4-H), 7.88 (d, $^3J_{5-H,6-H} = 8.2$ Hz, 1H, 5-H), 7.95 (d, $^3J_{5'-H,6'-H} = 7.4$ Hz, 1H, 5'-H), 7.97 (d, $^3J_{4'-H,3'-H} = 8.4$ Hz, 1H, 4'-H).

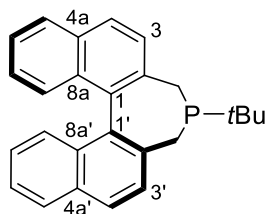
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 30.8$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 16.8$ Hz, PCH_2'), 32.3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 22.8$ Hz, PCH_2), 125.2 (s, C-6), 125.5 (s, C-6'), 126.2 (s, C-7), 126.3 (s, C-7'), 126.9, 126.9 (2s, 2C, C-8, C-8'), 127.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.2$ Hz, C-3'), 127.8 (s, C-4), 128.3 (s, C-3), 128.6 (s, C-5), 128.6 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5.7$ Hz, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 128.7, 128.7, 128.8 (3s, 3C, C-4', C-5', *p*-CH- C_6H_5), 131.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 16.8$ Hz, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 132.3 (s, C-8a), 132.6 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 1.9$ Hz, C-8a'), 132.8 (s, C-1), 133.1 (s, C-4a), 133.3 (d, $^5J_{\text{C,P}} = 1.6$ Hz, C-4a'), 134.1 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 3.5$ Hz, C-1'), 134.1 (s, C-2), 134.9 (s, C-2'), 138.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 33.4$ Hz, *i*-C- C_6H_5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 6.2$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{P}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	389.1454
	gef.	389.1453

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[134,135a]

3.5.2.5 (*S_a*)-4-*tert*-Butyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphhepin [(*S_a*)-**100**]



(*S_a*)-**100**

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{P}$

$M = 368.46$ g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von GLADIALI und BELLER^[146] wurde eine Suspension des Dilithiumsalzes (*S_a*)-**105** (0.40 g, 0.76 mmol, 1.0 Äquiv.) in *n*-Hexan (6 mL) auf 0°C gekühlt. *tert*-Butyldichlorphosphin (0.14 g, 0.86 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung erst 2 h bei 65°C und dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Toluol (10 mL) beendet und die Mischung über Kieselgel filtriert. Entfernen der Lösungsmittel im Hochvakuum lieferte das Phosphhepin (*S_a*)-**100** (0.10 g, 38%) in Mischung mit Spuren nicht charakterisierter Verunreinigungen.

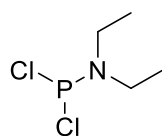
^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.04 (d, $^3J_{\text{CH}_3,\text{P}}$ = 11.7 Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.60 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}}$ = 14.9 Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{P}}$ = 11.0 Hz, 1H, PCH_2A), 2.69–2.76 (m, 2H, PCH_2'), 2.83 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}}$ = 15.0 Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{P}}$ = 3.6 Hz, 1H, PCH_2B), 7.00–7.03 (m, 1H, 8'-H), 7.15–7.25 (m, 3H, 7-H, 8-H, 7'-H), 7.36–7.42 (m, 2H, 6-H, 6'-H), 7.49 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}}$ = 8.4 Hz, 1H, 3-H), 7.62 (d, $^3J_{3'\text{-H},4'\text{-H}}$ = 8.3 Hz, 1H, 3'-H), 7.87–7.92 (m, 4H, 4-H, 5-H, 4'-H, 5'-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 27.7 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}}$ = 25.6 Hz, PCH_2'), 27.7 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}}$ = 23.4 Hz, PCH_2), 28.5 (d, $^2J_{\text{C},\text{P}}$ = 13.7 Hz, 3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.7 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}}$ = 20.5 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.2, 125.2 (2s, 2C, C-6, C-6'), 126.1, 126.2 (2s, 2C, C-7, C-7'), 126.8, 127.0 (s, 2C, C-8, C-8'), 127.9 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}}$ = 2.3 Hz, C-3'), 128.0, 128.5, 128.6, 128.6 (4s, 4C, C-4, C-5, C-4', C-5'), 129.5 (s, C-3), 132.6, 132.6, 132.7, 133.0 (4s, 4C, C-4a, C-8a, C-4a', C-8a'), 133.4 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}}$ = 4.5 Hz, C-1'), 133.5 (s, C-1), 135.3, 135.7 (2s, 2C, C-2, C-2').

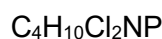
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 29.7.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[135b]

3.5.2.6 Dichlor(diethylamino)phosphin (**106**)



106



$M = 174.00 \text{ g/mol}$

Phosphortrichlorid (4.2 mL, 48 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Et_2O (100 mL) gelöst, die Mischung auf -78°C gekühlt und langsam Diethylamin (9.9 mL, 96 mmol, 2.0 Äquiv.) hinzugegeben. Danach wurde 30 min bei -78°C und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde über eine SCHLENK-Fritte filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Nach Vakuumdestillation (30°C , 0.2 mbar) wurde die Titelverbindung **106** (5.1 g, 61%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

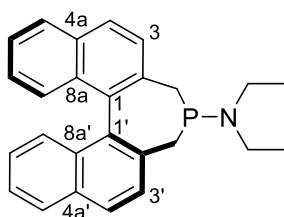
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.19 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$ = 7.2 Hz, 6H, CH_2CH_3), 3.34 (dq, $^3J_{\text{CH}_2,\text{P}}$ = 13.2 Hz, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3}$ = 7.2 Hz, 4H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 14.2 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 4.7 Hz, CH_2CH_3), 41.8 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 22.7 Hz, CH_2CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 162.4.

Die analytischen Daten stimmten mit den Literaturangaben überein.^[220]

3.5.2.7 (S_a) -*N,N*-Diethyl-3,5-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphhepin-4-amin [(*S_a*)-**107**]



(*S_a*)-107

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{NP}$

$M = 383.47 \text{ g/mol}$

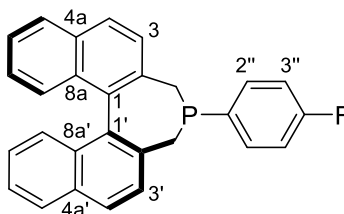
In einem 250-mL-SCHLENK-Kolben wurde das Lithiumsalz (*S_a*)-**105** (1.5 g, 2.9 mmol, 1.0 Äquiv.) in *n*-Hexan (45 mL) vorgelegt und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde Dichlor(diethylamino)phosphin (**106**, 0.46 mL, 3.1 mmol, 1.1 Äquiv.) langsam zugetropft und die Mischung für 2 h unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol (40 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde über eine SCHLENK-Fritte filtriert und mit Toluol (2 × 5 mL) nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und das Dihydrophosphhepin (*S_a*)-**107** (0.93 g, 85%) als gelber Feststoff erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.99 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$ = 7.1 Hz, 6H, CH_2CH_3), 2.64 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{P}}$ = 19.7 Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}}$ = 14.6 Hz, 1H, PCH_2A), 2.76–2.89 (m, 6H, CH_2CH_3 , $\text{PCH}_2\text{A}'$, PCH_2B), 3.01 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'}$ = 11.5 Hz, 1H, $\text{PCH}_2\text{B}'$), 7.09 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.14–7.19 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (m_c, 2H, Ar-H), 7.36–7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.61 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.86–7.97 (m, 4H, Ar-H).

^[220] L. E. Bowen, M. Charernsuk, T. W. Hey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2010**, 560–567.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[148]

3.5.3.9 (S_a)-4-(4-Fluorphenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepin [(S_a)-**101**]



(S_a)-**101**

C₂₈H₂₀FP

M = 406.44 g/mol

4-Fluorphenylmagnesiumbromid: Thermisch und mechanisch aktivierte Magnesiumspäne (0.10 g, 4.1 mmol, 1.2 Äquiv.) wurden in THF (7 mL) suspendiert und 1-Brom-4-fluorbenzol (0.39 mL, 3.6 mmol, 1.0 Äquiv.) langsam hinzuge tropft. Die farblose Suspension wurde mehrmals bis zum schwachen Sieden erhitzt, bis ein Farbumschlag zu grau-grün zu beobachten war, und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zu einer Lösung von (S_a)-**108** (0.20 g, 0.58 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (2 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 4-Fluorphenylmagnesiumbromid in THF (~0.51M, 1.5 mL, 0.77 mmol, 1.3 Äquiv.) langsam zugetropft und die Mischung anschließend für 1 h auf 50°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O (10 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol (2 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 18 cm, Cyclohexan:Toluol = 4:1, 25 mL, #9–25) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**101** (35 mg, 16%) als weißen Feststoff in Mischung mit Spuren nicht charakterisierter Verunreinigungen.

R_f = 0.40 (Cyclohexan:Toluol = 4:1).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 2.35 (dd, ²J_{CH₂A,CH₂B} = 14.4 Hz, ²J_{CH₂A,P} = 4.9 Hz, 1H, PCH₂A), 2.62 (dd, ²J_{CH₂A',P} = 17.2 Hz, ²J_{CH₂A',CH₂B'} = 11.6 Hz, 1H, PCH₂A'), 2.68–2.79 (m, 2H, PCH₂B, PCH₂B'), 6.61 (d, ³J_{3-H,4-H} = 8.3 Hz, 1H, 3-H), 6.70 (m_c, 2H, 3''-H), 6.84 (ddd, ³J_{2''}).

^1H , P = 11.8 Hz, $^3J_{2''\text{-H},3''\text{-H}}$ = 8.3 Hz, $^4J_{2''\text{-H},F}$ = 5.8 Hz, 2H, 2''-H), 6.97–7.01 (m_c , 2H, Ar-H), 7.15–7.24 (m , 2H, Ar-H), 7.41 (d , $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (m_c , 2H, 3'-H, Ar-H), 7.50 (d , $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}}$ = 8.4 Hz, 1H, 4-H), 7.69 (d , $^3J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.73–7.77 (m , 2H, 4'-H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 30.7 (d , $^1J_{C,P}$ = 17.0 Hz, PCH_2'), 32.5 (d , $^1J_{C,P}$ = 23.2 Hz, PCH_2), 115.5 (dd , $^2J_{C,F}$ = 20.7 Hz, $^3J_{C,P}$ = 5.8 Hz, 2C, C-3''), 125.4 (s , C-Ar), 125.6 (s , C-Ar), 126.5 (d , $J_{C,P}$ = 6.7 Hz, C-Ar), 127.1 (s , C-Ar), 127.2 (s , C-Ar), 127.8 (d , $J_{C,P}$ = 2.5 Hz, C-Ar), 127.8 (s , C-Ar), 128.3 (s , C-Ar), 128.4 (s , C-Ar), 128.6 (s , C-Ar), 128.7 (s , C-Ar), 128.8 (s , C-Ar), 129.9 (s , C-Ar), 132.6 (s , C-Ar), 132.9 (s , C-Ar), 133.3 (s , C-Ar), 133.5 (d , $J_{C,P}$ = 1.9 Hz, C-Ar), 133.6 (d , $J_{C,P}$ = 2.9 Hz, C-Ar), 133.7 (s , C-Ar), 134.0 (dd , $^3J_{C,F}$ = 18.9 Hz, $^2J_{C,P}$ = 8.4 Hz, 2C, C-2''), 134.3 (m_c , C-Ar), 134.7 (s , C-Ar), 163.7 (d , $^1J_{C,F}$ = 248 Hz, C-4'').

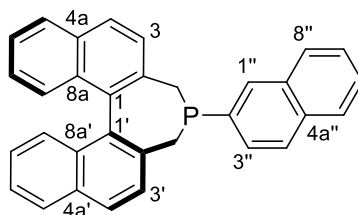
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (471 MHz, C_6D_6): δ/ppm = -112.6 (d , $^5J_{F,P}$ = 4.0 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 4.6 (d , $^5J_{P,F}$ = 4.2 Hz).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{OFP}^+ [\text{M}+\text{OH}]^+$:	ber.	423.1309
	gef.	423.1315

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[135b]

3.5.2.10 (*S_a*)-4-(Naphthalin-2-yl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphpepin [(*S_a*)-**102**]



(*S_a*)-**102**

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{P}$

$M = 438.51 \text{ g/mol}$

Naphthalin-2-ylmagnesiumbromid: Thermisch und mechanisch aktivierte Magnesiumspäne (20 mg, 0.82 mmol, 1.2 Äquiv.) wurden in THF (3 mL) suspendiert und 2-Bromnaphthalin (0.15 g, 0.70 mmol, 1.0 Äquiv.) langsam hinzuge tropft. Die farblose Suspension wurde

mehrmals bis zum schwachen Sieden erhitzt, bis ein Farbumschlag auf gelb zu beobachten war, und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zu einer Lösung von (S_a)-**108** (0.20 g, 0.58 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (3 mL) wurde bei Raumtemperatur Naphthalin-2-ylmagnesiumbromid in THF (~0.23M, 3.0 mL, 0.70 mmol, 1.2 Äquiv.) langsam zugetropft und die Mischung für 4 h auf 50°C erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe von H₂O (10 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol (4 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 20 cm, Cyclohexan:Toluol = 5:1→2:1, 15 mL, #36–42) lieferte das Phosphopin (S_a)-**102** (54 mg, 21%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.35 (Cyclohexan:Toluol = 4:1).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 2.55 (dd, ²J_{CH₂A,CH₂B} = 14.5 Hz, ²J_{CH₂A,P} = 4.8 Hz, 1H, PCH₂A), 2.75 (dd, ²J_{CH₂A',P} = 17.2 Hz, ²J_{CH₂A',CH₂B'} = 11.6 Hz, 1H, PCH₂A'), 2.83 (dd, ²J_{CH₂B,CH₂A} = 14.3 Hz, ²J_{CH₂B,P} = 13.2 Hz, 1H, PCH₂B), 2.92 (dd, ²J_{CH₂B',CH₂A'} = 11.5 Hz, ²J_{CH₂B',P} = 2.7 Hz, 1H, PCH₂B'), 6.61 (d, ³J_{3-H,4-H} = 8.4 Hz, 1H, 3-H), 6.90–6.95 (m, 2H, Ar-H), 7.07–7.18 (m, 5H, 1''-H, 4''-H, Ar-H), 7.30 (d, ³J_{4-H,3-H} = 8.5 Hz, 1H, 4-H), 7.37–7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.42–7.49 (m, 3H, 3'-H, Ar-H), 7.51–7.59 (m, 3H, 3''-H, H-Ar), 7.69–7.74 (m, 2H, 4'-H, Ar-H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 30.7 (d, ¹J_{C,P} = 17.0 Hz, PCH₂'), 32.5 (d, ¹J_{C,P} = 24.2 Hz, PCH₂), 125.2 (s, C-Ar), 125.5 (s, C-Ar), 126.4 (s, C-Ar), 126.5 (s, C-Ar), 126.5 (s, C-Ar), 126.7 (s, C-Ar), 127.1 (s, C-Ar), 127.3 (s, C-Ar), 127.9, 127.9, 127.9 (3s, 3C, C-Ar), 128.0 (s, C-Ar), 128.3 (s, C-Ar), 128.4 (s, C-3), 128.6 (s, C-8''), 128.7 (s, C-Ar), 128.8 (s, C-Ar), 132.0 (s, C-Ar), 132.1 (s, C-Ar), 132.6 (s, C-Ar), 132.9 (s, C-8a''), 133.0 (d, J_{C,P} = 2.0 Hz, C-Ar), 133.3 (s, C-Ar), 133.5 (s, C-1), 133.7 (d, ⁴J_{C,P} = 6.5 Hz, C-4a''), 133.9 (s, C-Ar), 134.1 (s, C-Ar), 134.4 (d, ³J_{C,P} = 4.7 Hz, C-1'), 134.9 (s, C-Ar), 136.1 (d, ²J_{C,P} = 24.8 Hz, C-1'').

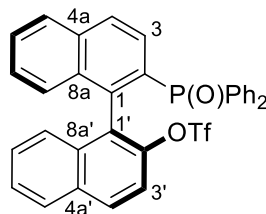
³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 6.7.

HRMS (APCI) für C ₃₂ H ₂₄ P ⁺ [M+H] ⁺ :	ber.	439.1610
	gef.	439.1612

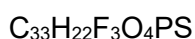
Die analytischen Daten stimmten mit den Literaturangaben überein.^[135b]

3.5.3 Darstellung des monooxygenierten Liganden (S_a)-109

3.5.3.1 (S_a)-2'-(Diphenylphosphoryl)-[1,1'-binaphthalin]-2-yltrifluormethansulfonat [(S_a)-111]



(S_a)-111



$$M = 602.56 \text{ g/mol}$$

Das Bistriflat (S_a)-103 (4.1 g, 7.5 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde mit Diphenylphosphinoxid (**110**, 3.0 g, 15 mmol, 2.0 Äquiv.), Pd(OAc)₂ (85 mg, 0.38 mmol, 5.0 Mol-%), dppb (0.16 g, 0.38 mmol, 5.0 Mol-%) sowie DIPEA (5.2 mL, 30 mmol, 4.0 Äquiv.) gemischt und die Mischung mit DMSO (35 mL) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde 36 h bei 100°C gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC) wurde mit Essigsäureethylester (50 mL) verdünnt und die Mischung mit H₂O (3 × 50 mL) und anschließend mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1 × 30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.5 × 11 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 3:1→3:2, 400 mL Vorlauf, 200 mL, #12–22) lieferte die Titelverbindung (S_a)-111 (3.2 g, 70%) als gelben, schaumartigen Feststoff.

R_f = 0.45 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:1).

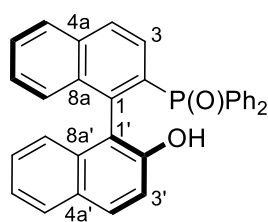
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.01 (d, ³J_{8'-H,7'-H} = 8.5 Hz, 1H, 8'-H), 7.17 (m_c, 1H, 7'-H), 7.18 (d, ³J_{8-H,7-H} = 8.6 Hz, 1H, 8-H), 7.25–7.28 (m, 4H, *m*-CH-C₆H₅), 7.32 (m_c, 1H, 7-H), 7.35 (d, ³J_{3'-H,4'-H} = 8.5 Hz, 1H, 3'-H), 7.37–7.40 (m, 2H, *p*-CH-C₆H₅), 7.41–7.46 (m, 3H, 6'-H, *o*-CH-C₆H₅), 7.48–7.52 (m, 2H, *o*-CH-C₆H₅), 7.57 (m_c, 1H, 6-H), 7.66 (dd, ³J_{3-H,P} = 11.5 Hz, ³J_{3-H,4-H} = 8.6 Hz, 1H, 3-H), 7.84 (d, ³J_{5'-H,6'-H} = 8.2 Hz, 1H, 5'-H), 7.91 (d, ³J_{4'-H,3'-H} = 9.1 Hz, 1H, 4'-H), 7.95 (d, ³J_{5-H,6-H} = 8.1 Hz, 1H, 5-H), 8.01 (dd, ³J_{4-H,3-H} = 8.6 Hz, ⁴J_{4-H,P} = 2.0 Hz, 1H, 4-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 118.1 (q, $^1J_{\text{C,F}}$ = 319 Hz, CF_3), 119.0 (s, C-3'), 126.7 (s, C-6'), 127.0 (s, C-8'), 127.3, 127.3 (2s, 2C, C-8, C-7'), 127.4 (s, C-7), 128.0 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 4.7 Hz, C-1'), 128.1, 128.1 (2s, 2C, C-5, C-5'), 128.1 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 13.3 Hz, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 128.3 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 13.3 Hz, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 128.5 (s, C-6), 128.6 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 12.3 Hz, C-3), 128.8 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 12.1 Hz, C-4), 130.0 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 100 Hz, C-2), 131.1 (s, C-4'), 131.6 (s_{br}, 2C, *p*-CH- C_6H_5), 131.9 (s, C-4a'), 131.9 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 10.0 Hz, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 132.0 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 10.3 Hz, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 132.0 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 105 Hz, *i*-C- C_6H_5), 132.5 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 105 Hz, *i*-C- C_6H_5), 133.3 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 10.9 Hz, C-8a), 134.0 (s, C-8a'), 134.6 (s, C-4a), 137.3 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 7.2 Hz, C-1), 145.1 (s, C-2').

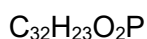
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 28.4.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[138]

3.5.3.2 (S_a)-(2'-Hydroxy-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)diphenylphosphinoxid [(S_a)-**112**]



(S_a)-**112**



M = 470.51 g/mol

Das Monotriflat (S_a)-**111** (0.90 g, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde mit NaOH (2.0M in H₂O, 1.5 mL, 3.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in einer Mischung aus Methanol (2.3 mL) und 1,4-Dioxan (4.5 mL) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC) wurde die Reaktionsmischung mit wässriger HCl-Lösung (35 %-ig) bis zu einem pH-Wert von 1 angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (2 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (5 × 15 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:1, 400 mL Vorlauf, 50 mL, #4–9) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**112** (0.68 g, 96%) als rötlichen Feststoff.

$R_f = 0.61$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:1).

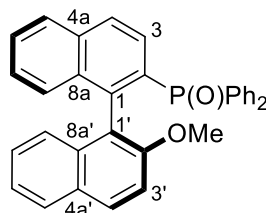
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 6.43$ (d, $^3J_{8\text{'-H},7\text{'-H}} = 8.5$ Hz, 1H, 8'-H), 6.70 (m_c, 2H, *m*-CH- C_6H_5), 6.81 (m_c, 1H, *p*-CH- C_6H_5), 6.91 (ddd, $^3J_{7\text{'-H},8\text{'-H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{7\text{'-H},6\text{'-H}} = 7.0$ Hz, $^4J_{7\text{'-H},5\text{'-H}} = 1.3$ Hz, 1H, 7'-H), 7.09 (ddd, $^3J_{6\text{'-H},5\text{'-H}} = 8.0$ Hz, $^3J_{6\text{'-H},7\text{'-H}} = 6.9$ Hz, $^4J_{6\text{'-H},8\text{'-H}} = 1.1$ Hz, 1H, 6'-H), 7.11 (d, $^3J_{8\text{-H},7\text{-H}} = 8.6$ Hz, 1H, 8-H), 7.20–7.24 (m, 3H, 7-H, *o*-CH- C_6H_5), 7.36 (d, $^3J_{3\text{'-H},4\text{'-H}} = 8.8$ Hz, 1H, 3'-H), 7.39 (dd, $^3J_{3\text{-H},\text{P}} = 12.1$ Hz, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 8.3$ Hz, 1H, 3-H), 7.47–7.55 (m, 4H, 6-H, 5'-H, *m*-CH- C_6H_5), 7.58–7.62 (m, 2H, 4'-H, *p*-CH- C_6H_5), 7.89–7.94 (m, 4H, 4-H, 5-H, *o*-CH- C_6H_5), 8.98 (s_{br}, 1H, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 122.9$ (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 4.6$ Hz, C-1'), 123.0 (s, C-3'), 123.2 (s, C-6'), 125.5 (s, C-7'), 125.9 (s, C-8'), 127.2 (s, C-7), 127.4 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 12.4$ Hz, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 127.6 (s, C-5'), 127.7 (s, C-8), 127.7 (d, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 13.4$ Hz, C-3), 128.0 (s, C-5), 128.2 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 12.8$ Hz, C-4), 128.4 (s, C-6), 128.8 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 11.8$ Hz, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 128.9 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 106$ Hz, *i*-C- C_6H_5), 129.0 (s, C-4a'), 129.9 (d, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 10.1$ Hz, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 130.3 (d, $^4J_{\text{C},\text{P}} = 2.3$ Hz, *p*-CH- C_6H_5), 130.4 (s, C-4'), 130.6 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 106$ Hz, *i*-C- C_6H_5), 130.9 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 105$ Hz, C-2), 132.2 (s, *p*-CH- C_6H_5), 132.2 (d, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 9.9$ Hz, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 133.6 (s, C-8a'), 133.6 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 10.8$ Hz, C-8a), 135.3 (s, C-4a), 141.6 (d, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 8.3$ Hz, C-1), 153.7 (s, C-2').

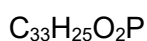
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 30.8$.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[138]

3.5.3.3 (S_a)-(2'-Methoxy-[1,1'-binaphthalin]-2-yl)diphenylphosphinoxid [(S_a)-113]



(S_a)-113



$M = 484.53$ g/mol

Der Alkohol (S_a)-**112** (0.50 g, 1.1 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Aceton (6 mL) gelöst und mit K₂CO₃ (0.72 g, 5.2 mmol, 4.9 Äquiv.) sowie Methyljodid (0.32 mL, 5.2 mmol, 4.9 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h unter Rühren am Rückfluss erhitzt, wobei eine Entfärbung der vormals rötlichen Suspension auftrat. Nach vollständigem Umsatz (DC) wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Mischung mit Essigsäureethylester über Celite® filtriert. Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte die Titelverbindung (S_a)-**113** (0.49 g, 95%) als weißen Feststoff.

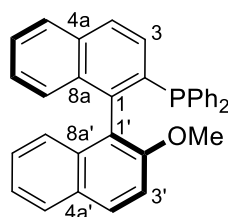
R_f = 0.59 (Essigsäureethylester).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 3.58 (s, 3H, OCH₃), 6.81 (d, ³J_{8'-H,7'-H} = 8.6 Hz, 1H, 8'-H), 7.01–7.07 (m, 4H, 3'-H, 7'-H, *m*-CH-C₆H₅), 7.12 (d, ³J_{8-H,7-H} = 8.5 Hz, 1H, 8-H), 7.16–7.20 (m, 4H, 6'-H, *m*-CH-C₆H₅, *p*-CH-C₆H₅), 7.23 (m_c, 1H, 7-H), 7.28–7.33 (m, 3H, *o*-CH-C₆H₅, *p*-CH-C₆H₅), 7.44–7.47 (m, 2H, *o*-CH-C₆H₅), 7.52 (ddd, ³J_{6-H,5-H} = 8.0 Hz, ³J_{6-H,7-H} = 6.9 Hz, ⁴J_{6-H,8-H} = 1.3 Hz, 1H, 6-H), 7.59 (d, ³J_{5'-H,6'-H} = 8.0 Hz, 1H, 5'-H), 7.66 (d, ³J_{4'-H,3'-H} = 9.0 Hz, 1H, 4'-H), 7.92–7.97 (m, 2H, 3-H, 5-H), 7.99 (dd, ³J_{4-H,3-H} = 8.5 Hz, ⁴J_{4-H,P} = 2.5 Hz, 1H, 4-H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 55.7 (s, OCH₃), 112.2 (s, C-3'), 119.7 (d, ³J_{C,P} = 4.8 Hz, C-1'), 123.3 (s, C-6'), 125.6 (s, C-8'), 126.4 (s, C-7'), 126.9 (s, C-7), 127.2 (s, C-8), 127.4 (d, ³J_{C,P} = 12.4 Hz, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 127.6 (s, C-5'), 127.7 (d, ³J_{C,P} = 11.6 Hz, C-4), 127.8 (d, ³J_{C,P} = 11.6 Hz, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 128.0, 128.1 (2s, 2C, C-5, C-6), 128.5 (s, C-4a'), 129.3 (d, ²J_{C,P} = 11.0 Hz, C-3), 130.2 (d, ¹J_{C,P} = 104 Hz, C-2), 130.6 (s, C-4'), 130.6 (d, ⁴J_{C,P} = 2.7 Hz, *p*-CH-C₆H₅), 130.8 (d, ⁴J_{C,P} = 2.5 Hz, *p*-CH-C₆H₅), 131.6 (d, ²J_{C,P} = 10.0 Hz, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 131.9 (d, ²J_{C,P} = 9.7 Hz, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 133.0 (d, ¹J_{C,P} = 105 Hz, *i*-C-C₆H₅), 133.4 (d, ³J_{C,P} = 11.8 Hz, C-8a), 133.5 (d, ¹J_{C,P} = 105 Hz, *i*-C-C₆H₅), 134.3 (s, C-8a'), 135.0 (d, ⁴J_{C,P} = 2.9 Hz, C-4a), 140.8 (d, ²J_{C,P} = 8.9 Hz, C-1), 154.9 (s, C-2').

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 28.5.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[138]

3.5.3.4 (S_a)-(2'-Hydroxy-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)diphenylphosphin [(S_a)-**109**](S_a)-**109**C₃₃H₂₅OP

M = 468.54 g/mol

Das Phosphinoxid (S_a)-**113** (0.43 g, 0.88 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in *o*-Xylol (15 mL) gelöst und Triethylamin (0.25 mL, 1.8 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde auf 0°C gekühlt und anschließend mit Trichlorsilan (0.44 mL, 4.4 mmol, 5.0 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde für 5 h auf 120°C erwärmt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (5 mL) bei Raumtemperatur beendet. Nach Filtration über Celite® mit *tert*-Butylmethylether und Trocknung des Filtrats über MgSO₄ wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 12 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0→0:100, 50 mL, #14–21) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**109** (0.36 g, 88%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.83 (Toluol:Essigsäureethylester = 99:1).

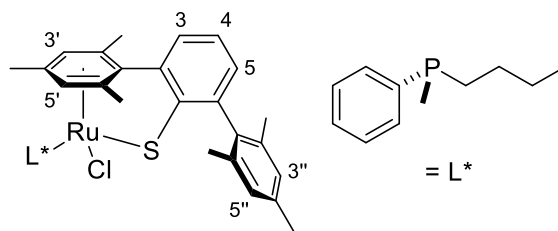
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 3.36 (s, 3H, OCH₃), 6.93 (d, ³J_{8'-H,7'-H} = 8.3 Hz, 1H, 8'-H), 7.07–7.10 (m, 2H, *o*-CH-C₆H₅), 7.14 (ddd, ³J_{7'-H,8'-H} = 8.2 Hz, ³J_{7'-H,6'-H} = 7.0 Hz, ⁴J_{7'-H,5'-H} = 1.2 Hz, 1H, 7'-H), 7.16–7.25 (m, 7H, Ar-H), 7.26–7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.30 (d, ³J_{3'-H,4'-H} = 9.0 Hz, 1H, 3'-H), 7.39 (dd, ³J_{4-H,3-H} = 8.5 Hz, ⁴J_{4-H,P} = 2.5 Hz, 1H, 4-H), 7.46 (m_c, 1H, Ar-H), 7.84–7.89 (m, 3H, Ar-H), 7.99 (d, ³J_{4'-H,3'-H} = 9.1 Hz, 1H, 4'-H).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –13.7.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[138]

3.5.4. Darstellung chiraler Ruthenium(II)-Chloridkomplexe

3.5.4.1 Darstellung von (^PR,^{Ru}RS)-**70f**



(^PR,^{Ru}RS)-**70f**

C₃₅H₄₂ClPRuS

M = 662.27 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde zur Darstellung des Rutheniumkomplexes **79** das Thiol **193** (67 mg, 0.19 mmol, 2.0 Äquiv.) in THF (5 mL) mit *n*BuLi (2M in Hexanfraktion, 0.09 mL, 0.2 mmol, 2 Äquiv.) 30 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension des Rutheniumdimers **194** (60 mg, 0.097 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (4 mL) getropft und die erhaltene Mischung 1 h gerührt. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol (7 mL) wurde die Suspension filtriert und das Filtrat zu einer Lösung des Phosphins (^PS)-**93** (35 mg, 0.19 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol (4 mL) gegeben. Die erhaltene Suspension wurde bei 65°C für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 1:2, 5 mL, #25–50) lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex (^PR,^{Ru}RS)-**70f** (56 mg, 45%, d.r. = 52:48) als roten Feststoff.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der 3'-Protonen bei 3.99 ppm (Diastereomer 1) und 4.08 ppm (Diastereomer 2) aus dem ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Smp.: 108–110°C (Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether).

R_f = 0.24 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:2).

NMR-Spektroskopische Daten für Diastereomer 1:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.49 (t, ³J_{CH₃CH₂} = 6.6 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.68–0.82 (m, 3H, CH₂CH₃, PCH₂CH₂A), 0.89–0.97 (m, 1H, PCH₂CH₂B), 1.17 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.42 (d, ²J_{PCH₃,P} = 10.1 Hz, 3H, PCH₃), 1.44 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.97 (m_c, 1H, PCH₂A), 2.12 (d, J_{6'-CH₃,P} =

3.0 Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.26 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.36 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.43 (s, 3H, 6''-CH₃), 2.40–2.49 (m, 1H, PCH₂B), 3.99 (d, $J_{3'-H,P} = 5.5$ Hz, 1H, 3'-H), 5.14 (s, 1H, 5'-H), 6.77 (dd, $^3J_{3-H,4-H} = 6.9$ Hz, $^4J_{3-H,5-H} = 1.7$ Hz, 1H, 3-H), 6.95 (dd, $^3J_{4-H,3-H} = 6.9$ Hz, $^3J_{4-H,5-H} = 6.9$ Hz, 1H, 4-H), 6.97–7.04 (m, 4H, 5-H, 3''-H, 5''-H, *p*-CH-C₆H₅), 7.08 (m_c, 2H, *m*-CH-C₆H₅), 7.61 (m_c, 2H, *o*-CH-C₆H₅).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 8.3 (d, $^1J_{C,P} = 34.4$ Hz, PCH₃), 13.7 (s, CH₂CH₃), 17.0 (s, 4'-CH₃), 17.1 (s, 2'-CH₃), 17.4 (s, 6'-CH₃), 20.9 (s, 6''-CH₃), 21.0 (s, 2''-CH₃), 21.4 (s, 4''-CH₃), 23.9 (d, $^3J_{C,P} = 10.7$ Hz, CH₂CH₃), 25.5 (d, $^2J_{C,P} = 19.5$ Hz, PCH₂CH₂), 25.5 (d, $^1J_{C,P} = 30.9$ Hz, PCH₂CH₂), 79.9 (s, C-2'), 85.7 (s, C-3'), 93.1 (s, C-4'), 93.9 (d, $J_{C,P} = 11.4$ Hz, C-6'), 100.6 (d, $J_{C,P} = 5.4$ Hz, C-5'), 111.3 (s, C-1'), 121.7 (s, C-4), 126.0 (s, C-3), 128.3 (m_c, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 128.4 (s, C-3''), 129.2, 129.2 (2s, 2C, C-5, C-5''), 129.5 (d, $^4J_{C,P} = 1.9$ Hz, *p*-CH-C₆H₅), 130.7 (d, $^2J_{C,P} = 7.5$ Hz, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 135.4 (s, C-2''), 136.3 (s, C-4''), 136.6 (d, $^1J_{C,P} = 36.8$ Hz, *i*-C-C₆H₅), 136.8 (s, C-2), 137.3 (s, C-6''), 138.4 (s, C-1''), 142.8 (s, C-6), 159.4 (d, $J_{C,P} = 2.6$ Hz, C-1).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 12.6.

NMR-Spektroskopische Daten für Diastereomer 2:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.49 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 6.6$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.68–0.82 (m, 3H, CH₂CH₃, PCH₂CH₂A), 0.89 (s, 3H, 2'-CH₃), 0.89–0.97 (m, 1H, PCH₂CH₂B), 1.75 (d, $^2J_{PCH_3,P} = 10.1$ Hz, 3H, PCH₃), 1.60 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.09–2.24 (m, 2H, PCH₂), 2.11 (d, $J_{6'-CH_3,P} = 3.2$ Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.29 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.39 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.43 (s, 3H, 6''-CH₃), 4.08 (d, $J_{3'-H,P} = 5.2$ Hz, 1H, 3'-H), 5.19 (s, 1H, 5'-H), 6.73 (dd, $^3J_{3-H,4-H} = 7.3$ Hz, $^4J_{3-H,5-H} = 1.2$ Hz, 1H, 3-H), 6.82 (dd, $^3J_{4-H,3-H} = 7.3$ Hz, $^3J_{4-H,5-H} = 7.3$ Hz, 1H, 4-H), 6.97–7.04 (m, 4H, 5-H, 3''-H, 5''-H, *p*-CH-C₆H₅), 7.08 (m_c, 2H, *m*-CH-C₆H₅), 7.54 (m_c, 2H, *o*-CH-C₆H₅).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 9.4 (d, $^1J_{C,P} = 31.7$ Hz, PCH₃), 13.7 (s, CH₂CH₃), 16.5 (s, 2'-CH₃), 17.3, 17.3 (2s, 2C, 4'-CH₃, 6'-CH₃), 20.9 (s, 2''-CH₃), 21.0 (s, 6''-CH₃), 21.4 (s, 4''-CH₃), 23.8 (d, $^3J_{C,P} = 11.5$ Hz, CH₂CH₃), 24.5 (d, $^1J_{C,P} = 32.5$ Hz, PCH₂), 25.5 (d, $^2J_{C,P} = 19.5$ Hz, PCH₂CH₂), 80.5 (s, C-2'), 85.1 (s, C-3'), 91.7 (s, C-4'), 92.8 (d, $J_{C,P} = 11.0$ Hz, C-6'), 100.9 (d, $J_{C,P} = 5.6$ Hz, C-5'), 111.4 (s, C-1'), 121.9 (s, C-4), 126.0 (s, C-3), 128.3 (m_c, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 128.4 (s, C-3''), 129.2, 129.2 (2s, 2C, C-5, C-5''), 129.4 (d, $^4J_{C,P} = 2.2$ Hz, *p*-CH-C₆H₅), 130.7 (d, $^2J_{C,P} = 7.5$ Hz, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 135.4 (s, C-2''), 136.3 (s, C-4''), 136.6 (d, $^1J_{C,P} = 30.0$ Hz, *i*-C-C₆H₅), 136.8 (s, C-2), 137.4 (s, C-6''), 138.5 (s, C-1''), 142.8 (s, C-6), 159.4 (d, $J_{C,P} = 3.2$ Hz, C-1).

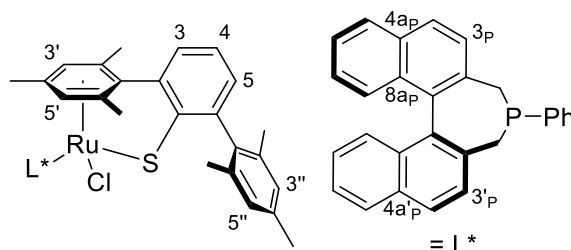
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 13.4$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2914$ (m), 2861 (m), 2725 (w), 2332 (w), 2116 (w), 1610 (w), 1574 (w), 1434 (m), 1382 (m), 1282 (m), 1215 (w), 1175 (w), 1107 (m), 1037 (m), 893 (m), 848 (m), 789 (m), 739 (s), 695 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{PRuS}^+ [\text{M}-\text{Cl}]^+$:	ber.	627.1783
	gef.	627.1794

Elementaranalyse:	ber.	C 63.48	H 6.39	S 4.84
	gef.	C 63.99	H 6.55	S 4.15

3.5.4.2 Darstellung von $(S_a,^{Ru}RS)$ -**70g**



$(S_a,^{Ru}RS)$ -**70g**

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{ClPRuS}$

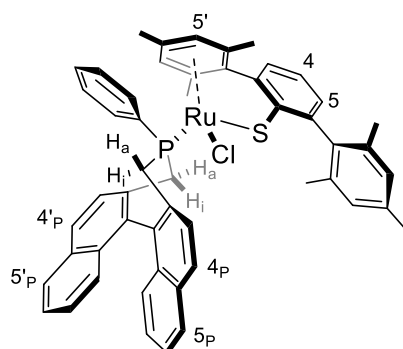
$M = 870.49 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 5 wurden zum Rutheniumkomplex **79** (0.19 g, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) das Phosphopin (S_a) -**99** (0.12 g, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) sowie Toluol (5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 21 h auf 80°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($2 \times 15 \text{ cm}$, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:2, 5 mL, #25–50) lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex $(S_a,^{Ru}RS)$ -**70g** (0.18 g, 71%, d.r. = 82:18) als roten Feststoff. Das Diastereomenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetretenen Signale der 3'-Protonen bei 4.48 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 4.87 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Ruthenium(II)-Chloridkomplexes $(S_a,^{Ru}R)$ -**70g** wurden durch Lösen einer Mischung beider Diastereomere $(S_a,^{Ru}RS)$ -**70g** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$ (1:10) und langsamer Verdampfung der Lösungsmittel erhalten.

Smp.: 170–173°C (Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether).

$R_f = 0.2$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:2).

NMR-Spektroskopische Daten für das Hauptmengendiastereomer ($S_a,^{Ru}R$)-**70g**:



($S_a,^{Ru}R$)-**70g**

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 1.40$ (s, 3H, 2'- CH_3), 1.54 (s, 3H, 2''- CH_3), 1.95 (s, 3H, 4'- CH_3), 1.97 (s, 3H, 6''- CH_3), 2.01 (d, $J_{6'-\text{CH}_3, \text{P}} = 3.6$ Hz, 3H, 6'- CH_3), 2.39 (s, 3H, 4''- CH_3), 3.01 (dd, $^2J_{\text{CH}_i, \text{P}} = 16.9$ Hz, $^2J_{\text{CH}_i, \text{CH}_a} = 12.6$ Hz, 1H, CH_i), 3.38 (dd, $^2J_{\text{CH}_a', \text{CH}_i'} = 14.8$ Hz, $^2J_{\text{CH}_a', \text{P}} = 3.6$ Hz, 1H, CH_a'), 3.73 (dd, $^2J_{\text{CH}_i', \text{CH}_a'} = 14.8$ Hz, $^2J_{\text{CH}_i', \text{P}} = 9.5$ Hz, 1H, CH_i'), 4.30 (dd, $^2J_{\text{CH}_a, \text{CH}_i} = 12.6$ Hz, $^2J_{\text{CH}_a, \text{P}} = 2.9$ Hz, 1H, CH_a), 4.48 (d, $J_{3'-\text{H}, \text{P}} = 5.1$ Hz, 1H, 3'-H), 5.53 (s, 1H, 5'-H), 6.43 (s, 1H, 3''-H), 6.72 (dd, $^3J_{5-\text{H}, 4-\text{H}} = 6.5$ Hz, $^4J_{5-\text{H}, 3-\text{H}} = 2.2$ Hz, 1H, 5-H), 6.90 (s, 1H, 5''-H), 6.90–6.93 (m, 2H, 3-H, 4-H), 6.96–6.97 (m, 2H, 8_P-H, 8'_P-H), 7.08–7.11 (m, 1H, 7'_P-H), 7.17 (m_c, 1H, 7_P-H), 7.32–7.35 (m, 3H, 3'_P-H, 6'_P-H, *p*-CH- C_6H_5), 7.39 (m_c, 2H, *m*-CH- C_6H_5), 7.48 (dd, $^3J_{6\text{P}-\text{H}, 5\text{P}-\text{H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{6\text{P}-\text{H}, 7\text{P}-\text{H}} = 7.4$ Hz, 1H, 6_P-H), 7.62 (m_c, 2H, 3_P-H, 4_P-H), 7.65–7.66 (m, 1H, 4'_P-H), 7.73 (m_c, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 7.77 (m_c, 1H, 5'_P-H), 7.86 (d, $^3J_{5\text{P}-\text{H}, 6\text{P}-\text{H}} = 8.2$ Hz, 1H, 5_P-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 17.1$ (s, 6'- CH_3), 17.3 (s, 2'- CH_3), 17.7 (s, 4'- CH_3), 19.8 (s, 2''- CH_3), 20.7 (s, 6''- CH_3), 21.4 (s, 4''- CH_3), 28.0 (d, $^1J_{\text{C}, \text{P}} = 25.0$ Hz, CH_2'), 31.2 (d, $^1J_{\text{C}, \text{P}} = 24.7$ Hz, CH_2), 82.3 (s, C-2'), 89.2 (s, C-3'), 94.0 (s, C-4'), 94.2 ($J_{\text{C}, \text{P}} = 11.3$ Hz, C-6'), 102.1 (d, $J_{\text{C}, \text{P}} = 6.2$ Hz, C-5'), 110.1 (s, C-1'), 121.8 (s, C-4), 125.2 (s, C-6_P), 125.6 (s, C-6'_P), 125.7 (s, C-7_P), 126.1 (s, C-7'_P), 126.2 (s, C-3), 127.0 (s, C-8_P), 127.4 (s, C-8'_P), 127.6 (s, C-4'_P), 128.0 (s, C-5''), 128.1 (s, C-4_P), 128.3 (s, C-5'_P), 128.3 (s, C-3''), 128.8 (d, $^3J_{\text{C}, \text{P}} = 8.4$ Hz, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 129.1 (d, $^3J_{\text{C}, \text{P}} = 1.8$ Hz, C-3'_P), 129.2 (s, C-5_P), 129.3 (s, C-5), 130.0 (s, *p*-CH- C_6H_5), 130.4 (s, C-3_P), 130.4 (d, $^2J_{\text{C}, \text{P}} = 6.7$ Hz, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 132.5 (s, C-8_{aP}), 132.7 (d, $^2J_{\text{C}, \text{P}} = 6.7$ Hz, C-2_P), 132.7, 132.7 (2s, 2C, C-4_{aP}, C-8_{aP}), 132.9 (d, $^2J_{\text{C}, \text{P}} = 11.3$ Hz, C-2'_P), 133.3 (s, C-4_{aP}), 133.7 (d, $^3J_{\text{C}, \text{P}} = 3.2$ Hz, C-1_P), 134.7 (d, $^3J_{\text{C}, \text{P}} = 2.5$ Hz, C-1'_P),

135.7 (s, C-6''), 136.0 (s, C-4''), 136.2 (s, C-2''), 136.5 (s, C-2), 137.7 (s, C-1''), 138.5 (d, $^1J_{C,P} = 32.8$ Hz, *i*-C-C₆H₅), 142.2 (s, C-6), 157.7 (s, C-1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 52.8$.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für das Mindermengendiastereomer (*S_a*,^{Ru}*S*)-70g:*

^1H -NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 1.06$ (s, 3H, 2'-CH₃), 1.81 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.05 (s, 3H, 6'-CH₃), 2.08 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.14 (s, 3H, 6''-CH₃), 2.30 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.06 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{P}} = 16.9$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}} = 12.9$ Hz, 1H, CH₂A), 3.54 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{CH}_2\text{B}'} = 14.7$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{P}} = 8.4$ Hz, 1H, CH₂A'), 3.63 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'} = 14.7$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{P}} = 3.5$ Hz, 1H, CH₂B'), 3.91 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 12.9$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{P}} = 2.1$ Hz, 1H, CH₂B), 4.87 (d, $J_{3\text{'-H},\text{P}} = 5.6$ Hz, 1H, 3'-H), 5.28 (s, 1H, 5'-H), 6.88 (dd, $^3J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 7.0$ Hz, $^4J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 1.5$ Hz, 1H, 5-H), 7.00 (dd, $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 7.0$ Hz, $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 7.0$ Hz, 1H, 4-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 16.4$ (s, 2'-CH₃), 17.1 (s, 6'-CH₃), 17.6 (s, 4'-CH₃), 20.6 (s, 2''-CH₃), 20.9 (s, 6''-CH₃), 21.3 (s, 4''-CH₃), 30.6 (d, $^1J_{C,\text{P}} = 21.2$ Hz, CH₂'), 31.6 (d, $^1J_{C,\text{P}} = 26.9$ Hz, CH₂), 80.9 (s, C-2'), 85.2 (s, C-3'), 93.4 (d, $J_{C,\text{P}} = 11.2$ Hz, C-6'), 94.9 (s, C-4'), 100.3 (d, $J_{C,\text{P}} = 3.0$ Hz, C-5'), 115.0 (s, C-1'), 121.9 (s, C-4), 126.1 (s, C-3), 128.1 (s, C-5''), 128.2 (s, C-3''), 129.0 (s, C-5), 136.0 (s, C-2), 136.1 (s, C-6''), 136.5 (s, C-4''), 136.7 (s, C-6'), 138.0 (s, C-1''), 142.0 (s, C-6), 158.4 (d, $^3J_{C,\text{P}} = 1.7$ Hz, C-1).

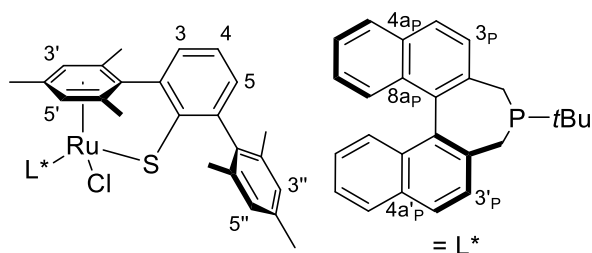
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C₆D₆): $\delta/\text{ppm} = 51.2$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3046$ (w), 2915 (m), 2847 (m), 2341 (w), 2114 (w), 1899 (w), 1718 (w), 1507 (m), 1432 (m), 1376 (m), 1250 (m), 1210 (m), 1104 (m), 1028 (m), 933 (m), 830 (s), 738 (s), 695 (s).

HRMS (ESI) für C₅₂H₄₆PRuS⁺ [M-Cl]⁺:

ber.	835.2096
gef.	835.2084

Elementaranalyse:	ber.	C 71.75	H 5.33	S 3.68
	gef.	C 71.75	H 6.15	S 2.90

3.5.4.3 Darstellung von ($S_a,^{Ru}RS$)-**70h**($S_a,^{Ru}RS$)-**70h** $C_{50}H_{50}ClPRuS$

M = 850.50 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde zur Darstellung des Rutheniumkomplexes **79** das Thiol **193** (96 mg, 0.28 mmol, 2.0 Äquiv.) in THF (5 mL) mit *n*BuLi (2.2M in Hexanfraktion, 0.13 mL, 0.28 mmol, 2.0 Äquiv.) 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension von **194** (85 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (5 mL) getropft und die erhaltene Mischung 2.5 h gerührt. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol (7 mL) wurde die Suspension filtriert und das Filtrat zu einer Lösung des Phosphepins (S_a)-**100** (0.10 g, 0.28 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol (4 mL) gegeben. Die erhaltene Suspension wurde 18 h bei 65°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Toluol (2 mL) und Pentan (20 mL) versetzt und die Suspension filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde in CH_2Cl_2 (10 mL) aufgenommen und unlösliche Verunreinigungen abfiltriert. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Trocknen im Hochvakuum lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex ($S_a,^{Ru}RS$)-**70h** (64 mg, 27%, d.r. = 65:35) als rot-braunen Feststoff.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der 5'-Protonen bei 5.54 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 5.07 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem 1H -NMR-Spektrum bestimmt. Das $^1H,^1H$ -EXSY-NMR-Spektrum zeigt dynamischen chemischen Austausch der beiden Diastereomere in CD_2Cl_2 .

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für das Hauptmengendiastereomer:

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ /ppm = 1.05 (d, $^3J_{CH_3,P} = 12.8$ Hz, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.17 (s, 3H, 2''-CH₃), 1.92 (s, 3H, 6''-CH₃), 1.99 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.00 (d, $J_{6'-CH_3,P} = 3.2$ Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.25 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.37 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.91 (d, $^2J_{CH_2A,CH_2B} = 14.5$ Hz, 1H, CH₂A), 2.99–3.08 (m, 1H, CH₂A'), 3.88 (dd, $^2J_{CH_2B',CH_2A'} = 13.4$ Hz, $^2J_{CH_2B',P} = 12.6$ Hz, 1H, CH₂B'), 4.05 (dd,

$^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 14.7 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{P}} = 2.4 \text{ Hz}$, 1H, CH₂B), 5.54 (s, 1H, 5'-H), 5.69 (d, $J_{3'-\text{H},\text{P}} = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, 3'-H), 6.09 (s, 1H, 3''-H), 6.84 (s, 1H, 5''-H).

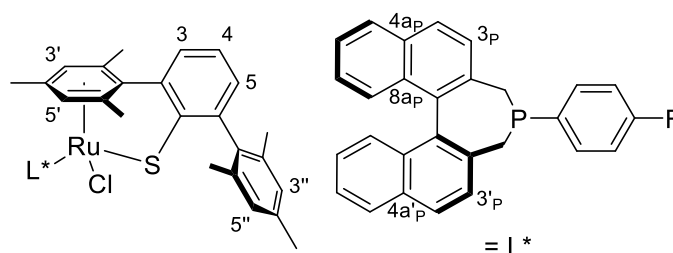
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (203 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 77.6$.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für das Mindermengendiastereomer:

^1H -NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 0.96$ (d, $^3J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 13.3 \text{ Hz}$, 9H, C(CH₃)₃), 1.49, 1.79 (2s, je 3H, 2'-CH₃, 4'-CH₃), 1.96 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}} = 3.1 \text{ Hz}$, 3H, 6'-CH₃), 2.04, 2.11 (2s, je 3H, 2''-CH₃, 6''-CH₃), 2.31 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.99–3.08 (m, 1H, CH₂A), 3.35 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{CH}_2\text{B}'} = 14.5 \text{ Hz}$, 1H, CH₂A'), 3.54 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 12.8 \text{ Hz}$, 1H, CH₂B), 3.77 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'} = 14.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{P}} = 9.3 \text{ Hz}$, 1H, CH₂B'), 5.07 (s, 1H, 5'-H), 5.08 (d, $J_{3'-\text{H},\text{P}} = 4.3 \text{ Hz}$, 1H, 3'-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (203 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 72.6$.

3.5.4.4 Darstellung von (*S*_a,^{Ru}*RS*)-**70i**



(*S*_a,^{Ru}*RS*)-**70i**

C₅₂H₄₅ClFPRuS

M = 888.48 g/mol

Gemäß AAV 5 wurde zum Rutheniumkomplex **79** (68 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (3 mL) das Phosphepin (*S*_a)-**101** (45 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h auf 70°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 20 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 4:1→2:1, 25 mL, #30–45) lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex (*S*_a,^{Ru}*RS*)-**70i** (44 mg, 45%, d.r. = 80:20) als roten Feststoff.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der 5'-Protonen bei 5.55 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 5.30 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

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

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für das Hauptmengendiastereomer:

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.36$ (s, 3H, 2'-CH₃), 1.60 (s, 3H, 2''-CH₃), 1.97 (s, 3H, 6''-CH₃), 2.01 (s, 3H, 6'-CH₃), 2.04 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.38 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.04 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{P}} = 16.8$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}} = 12.6$ Hz, 1H, CH₂A), 3.31 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{CH}_2\text{B}'} = 14.9$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{P}} = 3.6$ Hz, 1H, CH₂A'), 3.70 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'} = 14.8$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{P}} = 9.5$ Hz, 1H, CH₂B'), 4.21 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 12.6$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{P}} = 2.2$ Hz, 1H, CH₂B), 4.54 (d, $J_{3'\text{-H},\text{P}} = 5.3$ Hz, 1H, 3'-H), 5.55 (s, 1H, 5'-H), 6.49 (s, 1H, 3''-H), 6.73 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{H},\text{H}} = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H), 6.90 (s, 1H, 5''-H), 7.09 (m, 5H, *m*-CH-C₆H₄F, Ar-H), 7.22 (d, $^3J_{3'\text{-H},4'\text{-H}} = 8.5$ Hz, 1H, 3'-H), 7.59 (d, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 8.6$ Hz, 1H, 3-H), 7.63–7.67 (m, 3H, Ar-H), 7.73 (m_c, 2H, Ar-H).

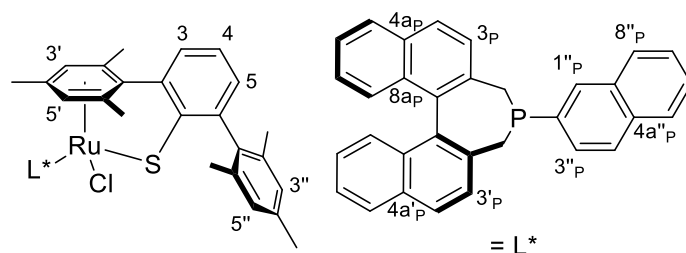
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 17.1$ (s, 4'-CH₃), 17.3 (s, 2'-CH₃), 18.0 (s, 6'-CH₃), 19.9 (s, 2''-CH₃), 20.7 (s, 6''-CH₃), 21.5 (s, 4''-CH₃), 28.4 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 25.1$ Hz, PCH₂'), 31.9 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 25.0$ Hz, PCH₂), 82.5 (s, C-2'), 88.6 (s, C-3'), 94.2 (s, C-4'), 94.5 (d, $J_{\text{C},\text{P}} = 11.3$ Hz, C-6'), 102.2 (d, $J_{\text{C},\text{P}} = 6.3$ Hz, C-5'), 110.3 (C-1'), 116.0 (dd, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 20.8$ Hz, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 9.2$ Hz, 2C, *m*-CH-C₆H₄F), 126.3 (s, C-3), 128.3 (s, C-3''), 129.1 (s, C-3'_P), 129.4 (s, C-5), 130.3 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 3.0$ Hz, C-3_P), 132.7 (dd, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 8.4$ Hz, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 8.4$ Hz, 2C, *o*-CH-C₆H₄F), 133.7 (m_c, C-1_P), 134.7 (m_c, C-1'_P), 135.6 (s, C-2''), 136.1 (s, C-4''), 136.5 (s, C-6''), 137.7 (s, C-1''), 157.5 (s, C-1), 163.8 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 248$ Hz, *p*-C-C₆H₄F).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 52.3$.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für das Mindermengendiastereomer:

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.26$ (s, 3H, 2'-CH₃), 1.75 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.00 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.03 (s, 3H, 6'-CH₃), 2.11 (s, 3H, 4''-CH₃)*, 2.26 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 3.10 (m_c, 1H, CH₂A), 3.34–3.42 (m, 1H, CH₂A'), 3.56 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'} = 14.8$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{P}} = 3.6$ Hz, 1H, CH₂B'), 3.81 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 12.8$ Hz, 1H, CH₂B), 4.92 (d, $J_{3'\text{-H},\text{P}} = 5.5$ Hz, 1H, H-3'), 5.30 (s, 1H, H-5').

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 50.9$.

3.5.4.5 Darstellung von ($S_a,^{Ru}RS$)-**70j**($S_a,^{Ru}RS$)-**70j** $C_{56}H_{48}ClPRuS$

M = 920.55 g/mol

Gemäß AAV 5 wurde zum Rutheniumkomplex **79** (28 mg, 50 μ mol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (3 mL) das Phosphepin (S_a)-**102** (45 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 70°C und für weitere 20 h bei 90°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 22 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 6:1 $\rightarrow$ 4:1, 25 mL, #39–42) lieferte den Ruthenium(II)-Chloridkomplex ($S_a,^{Ru}RS$)-**70j** (20 mg, 48%, d.r. = 78:22) als roten Feststoff.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der 5'-Protonen bei 5.53 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 5.30 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem 1H -NMR-Spektrum bestimmt.

R_f = 0.20 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 4:1).

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für das Hauptmengendiastereomer:

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 1.41 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.57 (s, 3H, 2''-CH₃), 1.93 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.97 (s, 3H, 6'-CH₃), 2.00 (d, $J_{6'-CH_3,P}$ = 3.4 Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.39 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.09 (dd, $^2J_{CH_2A,P}$ = 16.9 Hz, $^2J_{CH_2A,CH_2B}$ = 12.7 Hz, 1H, CH₂A), 3.49 (m, 1H, CH₂A'), 3.82 (dd, $^2J_{CH_2B',CH_2A'}$ = 14.9 Hz, $^2J_{CH_2B',P}$ = 9.5 Hz, 1H, CH₂B'), 4.38–4.44 (m, 2H, CH₂B, 3'-H), 5.53 (s, 1H, 5'-H), 6.41 (s, 1H, 3''-H), 6.72 (dd, $^3J_{H,H}$ = 6.9 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.89–6.92 (m, 2H, 5''-H, Ar-H), 8.09 (d, $^3J_{H,H}$ = 9.9 Hz, 1H, Ar-H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 16.9 (s, 6'-CH₃), 17.3 (s, 2'-CH₃), 17.9 (s, 4'-CH₃), 20.0 (s, 2''-CH₃), 20.7 (s, 6''-CH₃), 21.4 (s, 4''-CH₃), 28.0 (d, $^1J_{C,P}$ = 25.5 Hz, CH₂'), 31.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 24.8 Hz, CH₂), 82.4 (s, C-2'), 89.4 (s, C-3'), 94.3 (s, C-4'), 94.8 (d, $J_{C,P}$ = 9.8 Hz, C-6'),

102.1 (d, $J_{C,P} = 6.8$ Hz, C-5'), 109.6 (s, C-1'), 128.1 (s, C-5''), 128.3 (s, C-3''), 135.7 (s, C-2''), 136.0 (s, C-4''), 136.2 (s, C-6''), 137.6 (s, C-1''), 157.8 (s, C-1).

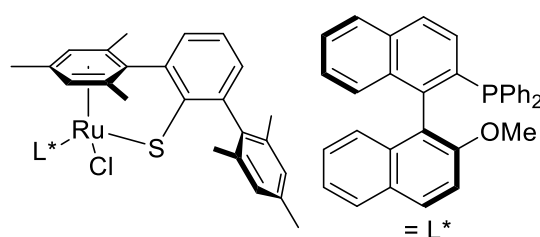
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 53.7$.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für Mindermengendiastereomer:

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.02$ (s, 3H, 2'-CH₃), 1.79 (s, 3H, 4'-CH₃), 2.05 (s, 3H, 6'-CH₃), 2.08 (s, 3H, 2''-CH₃)*, 2.18 (s, 3H, 4''-CH₃)*, 2.30 (s, 3H, 6''-CH₃)*, 3.17 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{P}} = 16.8$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}} = 12.8$ Hz, 1H, CH₂A), 3.52–3.57 (m, 1H, CH₂A'), 4.04 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 12.8$ Hz, 1H, CH₂B), 4.10 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'} = 12.6$ Hz, 1H, CH₂B'), 4.95 (d, $J_{3'-\text{H},\text{P}} = 5.5$ Hz, 1H, 3'-H), 5.30 (s, 1H, 5'-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 51.8$.

3.5.4.6 Versuch der Darstellung von (S_a ,^{Ru}*RS*)-**70k**



(S_a ,^{Ru}*RS*)-**70k**

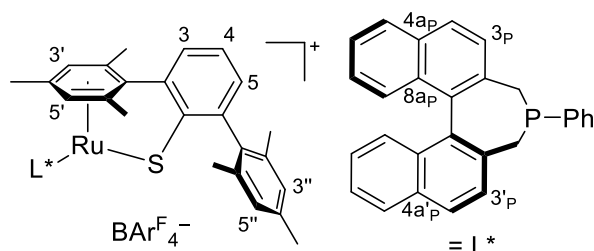
$\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{ClOPRuS}$

$M = 950.58$ g/mol

Gemäß AAV 1 wurde zur Darstellung des Rutheniumkomplexes **79** das Thiol **193** (87 mg, 0.19 mmol, 2.0 Äquiv.) in THF (5 mL) mit *n*BuLi (2.3M in Hexanfraktion, 0.11 mL, 0.25 mmol, 2.0 Äquiv.) 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension von **194** (77 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (4 mL) getropft und die erhaltene Mischung 1 h gerührt. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol (7 mL) wurde die Suspension filtriert und das Filtrat zu einer Lösung des Phosphins (S_a)-**109** (0.23 g, 0.50 mmol, 4.0 Äquiv.) in Toluol (4 mL) gegeben. Die erhaltene Suspension wurde bei 65°C 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Versuche zur Aufreinigung des Rutheniumkomplexes (S_a ,^{Ru}*RS*)-**70k** schlugen fehl.

3.5.5 Darstellung chiraler, kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe

3.5.5.1 Darstellung von (S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−]



(S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−]

C₈₄H₅₈BF₂₄RuS

M = 1698.26 g/mol

Gemäß AAV 2 wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex (S_a,^{Ru}RS)-**70g** (0.10 g, 0.11 mmol, 1.0 Äquiv.) mit NaBAr^F₄ (0.10 g, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (3 mL) bei Raumtemperatur für 1.5 h gerührt. Der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−] (0.13 g, 70%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.05 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.20 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.35 (s, 3H, 6'-CH₃), 1.74 (s, 3H, 2''-CH₃), 1.99 (2s, 6H, 4''-CH₃, 6''-CH₃), 2.43 (m_c, 1H, PCH₂A), 2.52 (dd, ²J_{CH₂B,CH₂A} = 14.3 Hz, ²J_{CH₂B,P} = 4.3 Hz, 1H, PCH₂B), 2.66 (d, ²J_{CH₂A',CH₂B'} = 12.6 Hz, 1H, PCH₂A'), 3.04 (dd, ²J_{CH₂B',P} = 16.3 Hz, ²J_{CH₂B',CH₂A'} = 12.6 Hz, 1H, PCH₂B'), 3.50 (s, 1H, 3'-H), 3.96 (s, 1H, 5'-H), 6.42 (d, ³J_{3p-H,4p-H} = 8.3 Hz, 1H, 3p-H), 6.52 (s, 1H, 3''-H), 6.70 (s, 1H, 5''-H), 6.77–6.80 (m, 3H, 3'_P-H, *o*-CH-C₆H₅), 6.94–7.00 (m, 5H, 5-H, 7_P-H, 7'_P-H, *m*-CH-C₆H₅), 7.04–7.06 (m, 1H, *p*-CH-C₆H₅), 7.10–7.15 (m, 2H, 3-H, 6_P-H), 7.18–7.26 (m, 4H, 4-H, 8_P-H, 6'_P-H, 8'_P-H), 7.36 (d, ³J_{4p-H,3p-H} = 8.4 Hz, 1H, 4_P-H), 7.52 (d, ³J_{4'_P-H, 3'_P-H} = 8.3 Hz, 1H, 4'_P-H), 7.55 (d, ³J_{5p-H,6p-H} = 8.1 Hz, 1H, 5_P-H), 7.65 (s_{br}, 4H, *p*-CH-BAr^F₄[−]), 7.69 (d, ³J_{5'_P-H,6'_P-H} = 8.2 Hz, 1H, 5'_P-H), 8.38 (s_{br}, 8H, *o*-CH-BAr^F₄[−]).

¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = −6.6.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 17.4 (s, 2'-CH₃), 17.7 (s, 6'-CH₃), 18.0 (s, 4'-CH₃), 20.2 (s, 2''-CH₃), 20.5, 21.0 (2s, 2C, 4''-CH₃, 6''-CH₃), 31.5 (d, ¹J_{C,P} = 27.4 Hz, CH₂'), 33.0 (d, ¹J_{C,P} = 23.9 Hz, CH₂), 73.5 (s, C-5'), 73.6 (s, C-3'), 103.1 (s, C-2'), 105.0 (s, C-4'), 105.5 (s, C-6'), 107.9 (s, C-1'), 118.1 (m_c, 4C, *p*-CH-BAr^F₄[−]), 125.3 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, 8C, CF₃), 126.6, 126.7, 126.7, 127.1, 127.1, 127.1, 127.2 (7s, 7C, C-3_P, C-6_P, C-7_P, C-8_P, C-6'_P, C-7'_P, C-8'_P),

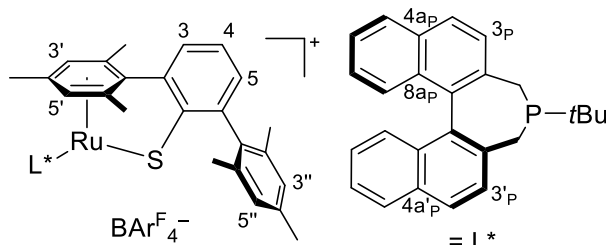
127.9 (s, C-3'_P), 128.0 (s, C-3), 128.3 (s, C-4'_P), 128.5, 128.6, 128.6, 128.7, 128.8 (5s, 5C, C-3'', C-5'', C-5_P, C-2'_P, C-5'_P), 128.9 (s, C-4_P), 129.3 (d, $^3J_{C,P} = 9.7$ Hz, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 129.9 (qq, $^2J_{C,F} = 31.2$ Hz, $^4J_{C,F} = 2.8$ Hz, 8C, *m*-C-BAr^F₄[−]), 129.9, 130.0 (2s, 2C, C-4, C-2_P), 130.8 (d, $^1J_{C,P} = 35.7$ Hz, *i*-C-C₆H₅), 131.2 (d, $^2J_{C,P} = 10.7$ Hz, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 131.8 (s, *p*-CH-C₆H₅), 132.2, 132.2 (2s, 2C, C-5, C-8a_P), 132.5 (d, $^4J_{C,P} = 2.1$ Hz, C-8a'_P), 132.8 (s, C-2), 133.4, 133.4 (2s, 2C, C-4a_P, C-4a'_P), 133.9 (s, C-1_P), 134.8, 134.9 (2s, 2C, C-6'', C-1'_P), 135.3 (s, C-2''), 135.4 (s, 8C, *o*-CH-BAr^F₄[−]), 135.8 (s, C-1''), 137.9 (s, C-4''), 142.9 (s, C-6), 162.4 (m, C-1), 162.7 (q, $^1J_{C,B} = 49.9$ Hz, 4C, *i*-C-BAr^F₄[−]).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, C₆D₆): δ/ppm = −62.1.

³¹P{¹H}-NMR (203 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 40.4.

HRMS (ESI) für C ₅₂ H ₄₆ PRuS ⁺ [M-BAr ^F ₄] ⁺ :	ber.	835.2096
	gef.	835.2103

3.5.5.2 Darstellung von (S_a)-**23h**⁺[BAr^F₄][−]



(S_a)-**23h**⁺[BAr^F₄][−]

C₈₂H₆₂BF₂₄PRuS

M = 1678.27 g/mol

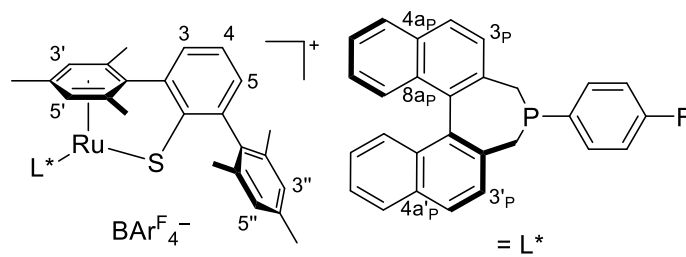
In einer Glovebox wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex (S_a,^{Ru}RS)-**70h** (4.8 mg, 5.6 μmol, 1.0 Äquiv.) mit NaBAr^F₄ (4.9 mg, 5.6 μmol, 1.0 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.6 mL) bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Nach Filtration über Glaswolle wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren zeigten vollständigen Umsatz zum kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23h**⁺[BAr^F₄][−] an.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.04 (d, $^2J_{CH_3,P} = 15.2$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.50 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.92 (s, 3H, 6'-CH₃), 1.99 (s, 3H, 2''-CH₃), 2.24 (s, 3H, 6''-CH₃), 2.33 (s, 3H, 4''-CH₃),

2.37 (s, 3H, 6''-CH₃), 2.64 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}} = 12.7$ Hz, 1H, PCH₂A), 3.13 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{P}} = 14.8$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 12.7$ Hz, 1H, PCH₂B), 3.57 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{CH}_2\text{B}'} = 15.0$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{P}} = 7.4$ Hz, 1H, PCH₂A'), 4.14 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'} = 15.0$ Hz, 1H, PCH₂B'), 4.17 (s, 1H, 3'-H), 4.92 (s, 1H, 5'-H), 6.96–7.04 (m, 3H, 3''-H, Ar-H), 7.05 (m_c, 1H, 3_P-H), 7.05 (s, 1H, 5''-H), 7.19–7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.42–7.51 (m, 3H, Ar-H), 7.56 (s_{br}, 4H, *p*-CH-BAr^F₄[−]), 7.64 (d, $^3J_{4\text{P-H},3\text{P-H}} = 8.3$ Hz, 1H, 4_P-H), 7.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (m_c, 9H, 3_{P'}-H, *o*-CH-BAr^F₄[−]), 7.81 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.84 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.98 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H).

³¹P{¹H}-NMR (203 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 69.5.

3.5.5.3 Darstellung von (S_a)-**23i**⁺[BAr^F₄][−]



(S_a)-**23i**⁺[BAr^F₄][−]

C₈₄H₅₇BF₂₅PRuS

M = 1716.25 g/mol

Gemäß AAV 2 wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex (S_a,^{Ru}RS)-**70i** (20 mg, 23 μmol, 1.0 Äquiv.) mit NaBAr^F₄ (20 mg, 23 μmol, 1.0 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (1 mL) bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23i**⁺[BAr^F₄][−] (21 mg, 52%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.33 (s, 3H, 2''-CH₃), 1.54 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.67 (s, 3H, 2'-CH₃), 2.12 (s, 3H, 6''-CH₃), 2.30 (d, $J_{6'-\text{CH}_3,\text{P}} = 3.1$ Hz, 3H, 6'-CH₃), 2.41 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.08 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{P}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}} = 13.6$ Hz, 1H, CH₂A), 3.48 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{CH}_2\text{B}'} = 14.6$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{A}',\text{P}} = 7.2$ Hz, 1H, CH₂A'), 3.71 (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B}',\text{CH}_2\text{A}'} = 14.7$ Hz, 1H, CH₂B'), 4.39 (dd, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 13.4$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{P}} = 3.2$ Hz, 1H, CH₂B), 5.49 (d, $J_{3'-\text{H},\text{P}} = 4.4$ Hz, 1H, 3'-H), 6.02 (s, 1H, 5'-H), 6.27 (s, 1H, 3''-H), 6.82 (d, $^3J_{8\text{P-H},7\text{P-H}} = 8.7$ Hz, 1H, 8'_P-H), 7.03 (s, 1H, 5''-H), 7.07 (d, $^3J_{8\text{P-H},7\text{P-H}} = 8.5$ Hz, 1H, 8_P-H), 7.14 (m_c, 1H, 7'_P-H), 7.26 (m_c, 2H, *m*-CH-C₆H₄F), 7.33 (m_c, 1H, 7_P-H), 7.37 (d, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}} = 7.6$ Hz, 1H, 5-H), 7.41 (m_c, 1H, 6'_P-H), 7.47–7.54 (m, 3H, 3-H, 3_P-H, 3'_P-H), 7.56 (s_{br}, 4H, *p*-CH-BAr^F₄[−]), 7.64 (m_c, 1H, 6_P-H), 7.67–7.70 (m, 2H, *o*-CH-

$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 7.71–7.77 (m, 10H, 4-H, 4_P-H, *o*-CH-BAr^F₄[−]), 7.81–7.85 (m, 2H, 4'_P-H, 5'_P-H), 7.93 (d, $^3J_{5\text{P-H},6\text{P-H}} = 8.4$ Hz, 1H, 5_P-H).

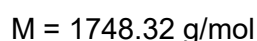
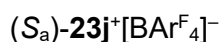
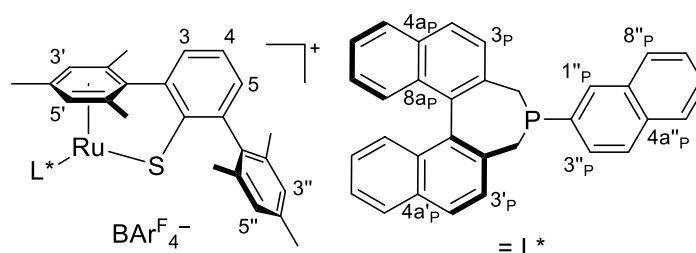
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -6.6$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 16.9$ (s, 4'-CH₃), 18.5 (s, 2'-CH₃), 19.2 (s, 6'-CH₃), 20.2 (s, 2''-CH₃), 21.1 (s, 6''-CH₃), 21.3 (s, 4''-CH₃), 30.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 23.9$ Hz, PCH₂'), 31.3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 29.5$ Hz, PCH₂), 91.5 (s, C-2'), 93.7 (s, C-4'), 95.8 (s, C-3'), 105.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, C-5'), 106.8 (d, $J_{\text{C,P}} = 12.2$ Hz, C-6'), 110.4 (s, C-1'), 117.4 (dd, $^2J_{\text{C,F}} = 21.2$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 10.0$ Hz, 2C, *m*-CH-C₆H₄F), 117.9 (m_c, 4C, *p*-CH-BAr^F₄[−]), 125.0 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273$ Hz, 8C, CF₃), 126.7 (s, C-6'_P), 126.8 (s, C-6_P), 127.0 (s, C-7'_P), 127.2 (s, C-8'_P), 127.3, 127.3 (2s, 2C, C-7_P, C-8_P), 128.1 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 1.9$ Hz, C-3'_P), 128.2 (s, C-3), 128.2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 1.9$ Hz, C-3_P), 128.6 (s, C-5_P'), 129.3 (qq, $^2J_{\text{C,F}} = 31.6$ Hz, $^4J_{\text{C,F}} = 2.7$ Hz, 8C, *m*-C-BAr^F₄[−]), 129.3 (s, C-2_P), 129.4, 129.4, 129.4 (3s, 3C, C-4_P, C-5_P, C-4'_P), 129.6 (s, C-3''), 129.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 6.5$ Hz, *i*-C-C₆H₄F), 129.9 (s, C-5''), 130.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3.6$ Hz, C-2'_P), 132.5 (s, C-1''), 132.6 (m_c, 2C, *o*-CH-C₆H₄F), 132.7 (s, C-8a'_P), 133.0 (s, C-8a_P), 133.2 (s, C-4), 133.3 (s, C-4a'_P), 133.5 (s, C-4a_P), 134.4 (s, C-2''), 134.6 (s, C-1'_P), 134.6 (s, C-5), 135.1 (s, C-1_P), 135.2 (m_c, 8C, *o*-CH-BAr^F₄[−]), 136.7 (s, C-6''), 137.2 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, C-1), 138.8 (s, C-2), 139.3 (s, C-4''), 146.5 (s, C-6), 162.2 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 49.3$ Hz, 4C, *i*-C-BAr^F₄[−]), 164.7 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 255$ Hz, *p*-C-C₆H₄F).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -106.5$ (s, 1F, C₆H₄F), -62.8 (m, 24F, CF₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 48.9$.

Die hier dargestellte Struktur des Rutheniumthiolatkomplexes (*S*_a)-**23i**⁺[BAr^F₄][−] lässt sich mittels NMR-spektroskopischer Methoden nicht eindeutig belegen. Neben den oben gezeigten Signalen finden sich drei weitere Signale im ^1H - und ^{13}C -Spektrum, die möglicherweise dem Rutheniumkomplex zugeordnet werden müssen. So deuten die Signale zweier diastereotoper Protonen [3.91 ppm (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{A},\text{CH}_2\text{B}} = 10.9$ Hz, 1H, CH₂A), 4.59 ppm (d, $^2J_{\text{CH}_2\text{B},\text{CH}_2\text{A}} = 11.0$ Hz, 1H, CH₂B)] sowie das dazugehörige Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum [50.0 ppm (s)] auf einen weiteren Substituenten hin, der sich aufgrund einer Korrelation der beiden Protonen zum Kohlenstoff C-1 (137.2 ppm) im $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum vermutlich am Schwefel befindet. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten jedoch nicht erhalten werden.

3.5.5.4 Darstellung von $(S_a)\text{-23j}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ 

Gemäß AAV 2 wurde der Ruthenium(II)-Chloridkomplex $(S_a,^{\text{Ru}}\text{RS})\text{-70j}$ (16 mg, 17 μmol , 1.0 Äquiv.) mit $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ (16 mg, 17 μmol , 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (1 mL) bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Der kationische Ruthenium(II)-Thiolatkomplex $(S_a)\text{-23j}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ (16 mg, 53%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für den Rutheniumthiolatkomplex $(S_a)\text{-23j}^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$:

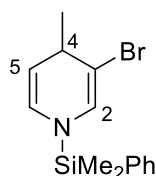
^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.45 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.79 (s, 3H, 6'-CH₃), 2.03 (s, 6H, 4'-CH₃, 2''-CH₃), 2.06 (s, 3H, 6''-CH₃), 2.37 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.26–3.31 (m, 4H, PCH₂, PCH₂'), 4.55 (s, 1H, 5'-H), 5.65 (s, 1H, 3'-H), 6.96 (s, 1H, 3''-H), 7.00 (s, 1H, 5''-H), 7.55 (s_{br}, 4H, *p*-CH-BAr^F₄⁻), 7.72 (m_c, 8H, *o*-CH-BAr^F₄⁻).

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC/HMBC-NMR (500/126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 16.8 (2'-CH₃), 17.2 (6'-CH₃), 18.4 (4'-CH₃), 20.8 (6''-CH₃), 21.4 (4''-CH₃), 22.8 (2''-CH₃), 56.4 (PCH₂), 59.6 (PCH₂'), 84.6 (C-3'), 86.2 (C-6'), 93.6 (C-2'), 94.1 (C-5'), 97.0 (C-1'), 102.0 (C-4'), 117.8 (*p*-CH-BAr^F₄⁻), 125.0 (CF₃), 127.9 (C-3''), 128.4 (C-5''), 129.3 (*m*-C-BAr^F₄⁻), 135.2 (*o*-CH-BAr^F₄⁻), 136.5 (C-1''), 138.1 (C-4''), 162.2 (*i*-C-BAr^F₄⁻).

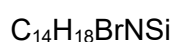
3.6 Anwendung der chiralen Rutheniumkomplexe in der Katalyse

3.6.1 Anwendung in der Pyridinreduktion

3.6.1.1 *rac*-3-Brom-1-(dimethyl(phenyl)silyl)-4-methyl-1,4-dihydropyridin (*rac*-**58dc**)



***rac*-58dc**



$$M = 308.29 \text{ g/mol}$$

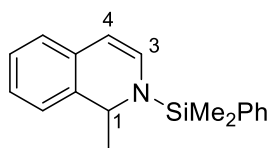
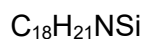
Dargestellt gemäß AAV 4 aus 3-Brom-4-methylpyridin (**56d**, 28 μL , 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Dimethylphenylsilan (**45c**, 34 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAR^F₄][−] (4.3 mg, 2.5 μmol , 1.0 Mol-%). Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 14 h gerührt. Nach Filtration und Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Dihydropyridin *rac*-**58dc** (70 mg, 0% *ee*)^[221] in Mischung mit Verunreinigungen als gelbliches Öl erhalten. Das Dihydropyridin **58dc** zersetzte sich in Lösung rasch zu (Me₂PhSi)₂O und **56d**, weshalb keine analytisch reine Probe erhalten wurde.

Ausgewählte analytische Daten für rac-58dc:

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.06 (s, 6H, SiCH₃), 1.28 (d, ³*J*_{4-CH₃,4-H} = 6.5 Hz, 3H, 4-CH₃), 3.48 (m_c, 1H, 4-H), 4.36 (m_c, 1H, 5-H), 5.77 (m_c, 1H, 2-H), 6.44 (s_{br}, 1H, 6-H).

HPLC (Daicel Chiralpak IB, *n*-Heptan:*i*PrOH = 100:0, Fließrate 0.8 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 11°C): *t*_R = 7.0 min (Enantiomer 1), *t*_R = 7.4 min (Enantiomer 2).

^[221] Einmalig wurde unter Verwendung von (S_a)-**23g**⁺[BAR^F₄][−] ein Enantiomerenüberschuss von 20% erhalten, der jedoch nicht reproduziert werden konnte.

3.6.1.2 2-(Dimethyl(phenyl)silyl)-1-methyl-1,2-dihydroisochinolin (*rac*-**115**)*rac*-**115**

$M = 279.46 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 4 aus 1-Methylisochinolin (**114**, 34 μL , 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), Dimethylphenylsilan (**45c**, 34 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (*S_a*)-**23g**⁺[BAR^F₄][−] (4.3 mg, 2.5 μmol , 1.0 Mol-%). Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 90 h gerührt. Nach Filtration und Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Dihydropyridin *rac*-**115** (19 mg, 27%, 0% *ee*)^[222] als gelbliches Öl erhalten. Das Dihydropyridin *rac*-**115** zersetzte sich in Lösung rasch zu (Me₂PhSi)₂O und **114**, weshalb keine analytisch reine Probe erhalten wurde.

Ausgewählte analytische Daten für rac-115:

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.27 (s, 3H, SiCH₃), 0.28 (s, 3H, SiCH₃), 1.19 (d, ³J_{1-CH₃,1-H} = 6.6 Hz, 3H, 1-CH₃), 4.42 (m_c, 1H, 1-H), 5.67 (m_c, 1H, 4-H), 6.24 (m_c, 1H, 3-H), 6.71 (m_c, 1H, Ar-H).

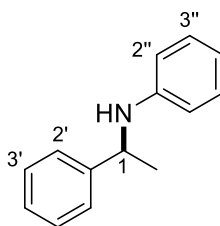
HPLC (Daicel Chiralpak IB, *n*-Heptan:*i*PrOH = 98.5:1.5, Fließrate 0.4 mL/min, λ = 280 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 10.2 min (Enantiomer 1), 10.7 min (Enantiomer 2).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[76]

^[222] Einmalig wurde unter Verwendung von (*S_a*)-**23g**⁺[BAR^F₄][−] ein Enantiomerenüberschuss von 13% erhalten, der jedoch nicht reproduziert werden konnte.

3.6.2 Hydrosilylierung von Ketiminen und Ketonen

3.6.2.1 (S)-N-(1-Phenylethyl)anilin [(S)-**31a**]



(S)-**31a**

C₁₄H₁₅N

M = 197.28 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus Imin (*E*)-**30a** (39 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), Dimethylphenylsilan (**45c**, 32 µL, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (*S_a*)-**23g**⁺[BAr^F₄][−] (3 mg, 2 µmol, 1 Mol-%). Die Mischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Cyclohexan (0.5 mL) zugegeben. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 15 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester 100:0→99:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #18–25) lieferte (S)-**31a** (38 mg, 96%, 54% ee) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten.^[210b]

R_f = 0.35 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 99:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.55 (d, ³J_{2-H,1-H} = 6.7 Hz, 3H, 2-H), 4.49 (q, ³J_{1-H,2-H} = 6.7 Hz, 1H, 1-H), 6.57 (d, ³J_{2''-H,3''-H} = 8.1 Hz, 2H, 2''-H), 6.69 (m_c, 1H, 4''-H), 7.10 (m_c, 2H, 3''-H), 7.23 (tt, ³J_{4'-H,3'-H} = 7.2 Hz, ⁴J_{4'-H,2'-H} = 1.5 Hz, 1H, 4'-H), 7.32 (m_c, 2H, 3'-H), 7.36–7.39 (m, 2H, 2'-H). Das NH-Signal wurde nicht aufgenommen.

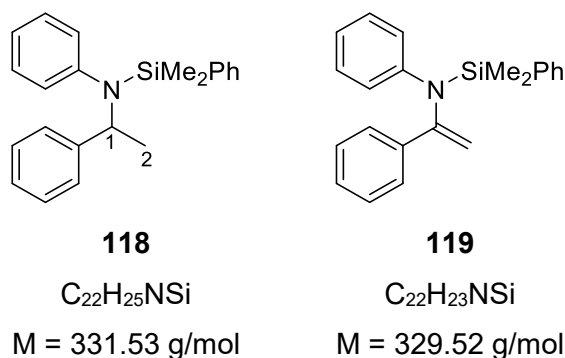
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 24.7 (s, C-2), 54.4 (s, C-1), 114.2 (s, 2C, C-2''), 118.2 (s, C-4''), 126.2 (s, 2C, C-2'), 127.2 (s, C-4'), 128.8 (s, 2C, C-3'), 129.2 (s, 2C, C-3''), 144.6 (s, C-1'), 146.4 (s, C-1'').

HRMS (ESI) für C ₁₄ H ₁₆ N ⁺ [M+H] ⁺ :	ber.	198.1277
	gef.	198.1280

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:/i>PrOH = 90:10, Fließrate 0.7 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 11.6 min [(*S*)-**31a**], 14.4 min [(*R*)-**31a**].

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[215]

3.6.2.2 Bildung des silylierten Amins **118** und des Enamins **119**



Gemäß AAV 7 wurden Imin (*E*)-**30a** (20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.), Dimethylphenylsilan (**45c**, 16 μ L, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (*S_a*)-**23g**⁺[BAR^F₄][−] (1.5 mg, 1.0 μ mol, 1.0 Mol-%) für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit C₆D₆ (0.6 mL) in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigten die Bildung von **118** und **119** (**118**:**119** = 54:46).

Das Verhältnis von **118** zu **119** wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale bei 1.39 und 5.45 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **118**:*

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 0.21 (s, 3H, SiCH₃), 0.22 (s, 3H, SiCH₃), 1.39 (d, ³*J*_{2-H,1-H} = 7.0 Hz, 3H, 2-H), 4.66 (q, ³*J*_{1-H,2-H} = 7.0 Hz, 1H, 1-H).

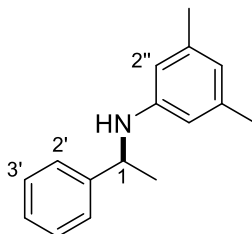
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[72,159]

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **119**:*

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 0.33 (s, 3H, SiCH₃), 0.35 (s, 3H, SiCH₃), 5.07 (s, 1H, C=CH₂A), 5.45 (s, 1H, C=CH₂B).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[72]

3.6.2.3 (S)-3,5-Dimethyl-*N*-(1-phenylethyl)anilin [(S)-**31e**]



(S)-**31e**

C₁₆H₁₉N

M = 225.34 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus Imin (*E*)-**30e** (44 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), Dimethylphenylsilan (**45c**, 31 μ L, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄]⁻ (3 mg, 2 μ mol, 1 Mol-%). Die Mischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Cyclohexan (0.5 mL) zugegeben. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 15 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester 100:0→99:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #26–32) lieferte (S)-**31e** (40 mg, 90%, 19% ee) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten.^[152]

R_f = 0.41 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

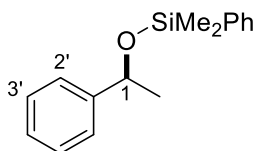
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.55 (d, ³J_{2-H,1-H} = 6.8 Hz, 3H, 2-H), 2.17 (s, 6H, 3''-CH₃), 3.98 (s_{br}, 1H, NH), 4.48 (q, ³J_{1-H,2-H} = 6.7 Hz, 1H, 1-H), 6.18 (s, 2H, 2''-H), 6.33 (s, 1H, 4''-H), 7.22 (tt, ³J_{4'-H,3'-H} = 7.1 Hz, ⁴J_{4'-H,2'-H} = 1.7 Hz, 1H, 4'-H), 7.32 (m_c, 2H, 3'-H), 7.36–7.39 (m, 2H, 2'-H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 21.6 (s, 2C, 3''-CH₃), 24.9 (s, C-2), 53.7 (s, C-1), 111.5 (s, 2C, C-2''), 119.7 (s, C-4''), 126.1 (s, 2C, C-2'), 127.0 (s, C-4'), 128.8 (s, 2C, C-3'), 138.9 (s, 2C, C-3''), 145.5 (s, C-1'), 147.5 (s, C-1'').

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*PrOH = 95:15, Fließrate 0.5 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur 20°C): *t*_R = 14.0 min [(*R*)-**31e**], 16.1 min [(S)-**31e**].

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[215]

3.6.2.4 (S)-Dimethyl(phenyl)(1-phenylethoxy)silan [(S)-**82c**]



(S)-**82c**

$C_{16}H_{20}OSi$

$M = 256.42 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 8 aus Acetophenon (**1**, 24 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), Dimethylphenylsilan (**45c**, 31 μL , 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAR^F₄][−] (3 mg, 2 μmol , 1 Mol-%). Die Mischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Cyclohexan (0.5 mL) zugegeben. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether 100:0→50:1, 20 mL, #53–59) lieferte den Silylether (S)-**82c** (48 mg, 93%, 65% ee) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten.^[215]

$R_f = 0.52$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 0.31$ (s, 3H, SiCH₃), 0.36 (s, 3H, SiCH₃), 1.44 (d, ³ $J_{2\text{-H},1\text{-H}} = 6.4 \text{ Hz}$, 3H, 2-H), 4.84 (q, ³ $J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 6.4 \text{ Hz}$, 1H, 1-H), 7.22–7.26 (m, 1H, 4'-H), 7.29–7.33 (m, 4H, 2'-H, 3'-H), 7.35–7.42 (m, 3H, *m*-CH-C₆H₅, *p*-CH-C₆H₅), 7.56–7.58 (m, 2H, *o*-CH-C₆H₅).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = -1.2$ (s, SiCH₃), -0.7 (s, SiCH₃), 27.0 (s, C-2), 71.2 (s, C-1), 125.6 (s, 2C, C-2'), 127.0 (s, C-4'), 127.9 (s, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 128.3 (s, 2C, C-3'), 129.7 (s, *p*-CH-C₆H₅), 133.7 (s, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 138.3 (s, *i*-C-C₆H₅), 146.4 (s, C-1').

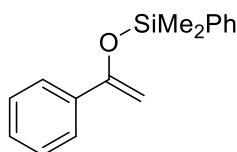
²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃, optimiert für $J = 7 \text{ Hz}$): $\delta/\text{ppm} = 6.6$.

HRMS (ESI) für $C_{16}H_{19}OSi^+$ [M-H] ⁺ :	ber.	255.1200
	gef.	255.1196

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, MeCN:H₂O = 60:40, Fließrate 0.3 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 35.2 min [(S)-**82c**], 37.5 min [(R)-**82c**].

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[174]

3.6.2.5 Bildung des Silylenolethers **81c**



81c

C₁₆H₁₈OSi

M = 254.40 g/mol

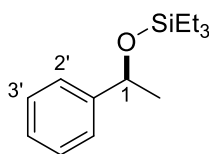
Gemäß AAV 8 wurden Acetophenon (**1**, 24 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), Dimethylphenylsilan (**45c**, 32 μ L, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄]⁻ (3 mg, 2 μ mol, 1 Mol-%) für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Cyclohexan (5 mL) zugegeben und die Suspension über Celite® und Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigten die Bildung von (S)-**82c** und **81c** [(S)-**82c**:**81c** = 91:9].

Das Verhältnis von (S)-**82c** zu **81c** wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale bei 1.44 und 5.45 ppm aus dem ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **81c**:*

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 0.55 (s, 6H, SiCH₃), 4.35 (d, ²J_{CH₂A,CH₂B} = 1.9 Hz, 1H, C=CH₂A), 4.87 (d, ²J_{CH₂B,CH₂A} = 1.9 Hz, 1H, C=CH₂B).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[73]

3.6.2.6 (S)-Triethyl(1-phenylethoxy)silan [(S)-**82a**](S)-**82a** $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OSi}$ $M = 236.43 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 8 aus Acetophenon (**1**, 24 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), Triethylsilan (**45a**, 32 μL , 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAR^{F}_4][−] (3 mg, 2 μmol , 1 Mol-%). Die Mischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Cyclohexan (0.5 mL) zugegeben. Die Suspension wurde über Celite® und Kieselgel filtriert und mit Cyclohexan nachgewaschen. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Trocknen im Hochvakuum lieferte den Silylether (S)-**82a** (39 mg, 82%, 51% ee) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten.^[215]

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.57$ (m_c , 6H, CH_2CH_3), 0.92 (t, $^3J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 7.9 \text{ Hz}$, 9H, CH_2CH_3), 1.43 (d, $^3J_{2\text{-H}, 1\text{-H}} = 6.4 \text{ Hz}$, 3H, 2-H), 4.87 (q, $^3J_{1\text{-H}, 2\text{-H}} = 6.4 \text{ Hz}$, 1H, 1-H), 7.22 (m_c , 1H, 4'-H), 7.29–7.35 (m, 4H, 2'-H, 3'-H).

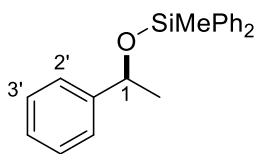
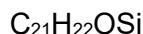
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 5.0$ (s, 3C, CH_2CH_3), 6.9 (s, 3C, CH_2CH_3), 27.4 (s, C-2), 70.7 (s, C-1), 125.4 (s, 2C, C-3'), 126.9 (s, C-4'), 128.2 (s, 2C, C-2'), 147.1 (s, C-1').

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7 \text{ Hz}$): $\delta/\text{ppm} = 18.4$.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O} = 70:30$, Fließrate 0.3 mL/min, $\lambda = 210 \text{ nm}$, Säulentemperatur 20°C): $t_R = 21.8 \text{ min}$ [(S)-**82a**], 24.4 min [(R)-**82a**].

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[223]

^[223] H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1869–1871.

3.6.2.7 (S)-Methyldiphenyl(1-phenylethoxy)silan [(S)-**82d**](S)-**82d**

$$M = 318.49 \text{ g/mol}$$

Dargestellt gemäß AAV 8 aus Acetophenon (**1**, 24 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), Methyldiphenylsilan (**45d**, 40 μL , 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−] (3 mg, 2 μmol , 1 Mol-%). Die Mischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Cyclohexan (0.5 mL) zugegeben. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 99:1, 20 mL, #33–38) lieferte den Silylether (S)-**82d** (52 mg, 82%, 66% *ee*) als farblose Flüssigkeit in Mischung mit kleinen Mengen (Ph₂MeSi)₂O (12%). Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten.^[215]

$R_f = 0.13$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 99:1).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta/\text{ppm} = 0.51$ (s, 3H, SiCH₃), 1.40 (d, ³ $J_{2\text{-H},1\text{-H}} = 6.4$ Hz, 3H, 2-H), 4.91 (q, ³ $J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 6.4$ Hz, 1H, 2-H), 7.06 (tt, ³ $J_{4'\text{-H},3'\text{-H}} = 7.3$ Hz, ⁴ $J_{4'\text{-H},2'\text{-H}} = 1.3$ Hz, 1H, 4'-H), 7.13–7.19 (m, 8H, 3'-H, *m*-CH-C₆H₅, *p*-CH-C₆H₅), 7.28–7.30 (m, 2H, 2'-H), 7.60–7.66 (m, 4H, *o*-CH-C₆H₅).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = -2.2$ (s, SiCH₃), 27.2 (s, C-2), 72.0 (s, C-1), 125.0 (s, 2C, C-2'), 127.3 (s, C-4'), 128.2, 128.2, 128.2 (3s, 6C, C-3', *m*-CH-C₆H₅), 130.0, 130.1 (2s, 2C, *p*-CH-C₆H₅), 134.8, 134.9 (2s, 4C, *o*-CH-C₆H₅), 136.9, 137.0 (2s, 2C, *i*-C-C₆H₅), 146.6 (s, C-1').

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -3.9$.

HRMS (ESI) für C₂₁H₂₁OSi⁺ [M-H]⁺:

ber. 317.1356

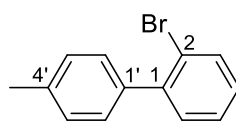
gef. 317.1362

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H₂O = 70:30, Fließrate 0.4 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 19.8 min [(*R*)-**82d**], 23.9 min [(*S*)-**82d**].

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[215]

3.6.3 Versuche zur Darstellung enantiomerenangereicherter Benzosilole

3.6.3.1 2-Brom-4'-methyl-1,1'-biphenyl (**137**)



137

C₁₃H₁₁Br

M = 247.14 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus *o*-Bromphenylboronsäure (2.27 g, 11.3 mmol, 1.10 Äquiv.), 4-Iodtoluol (2.25 g, 10.3 mmol, 1.00 Äquiv.), (PPh₃)₄Pd (0.60 g, 0.52 mmol, 5.0 Mol-%) und K₂CO₃ (2.0 g, 14 mmol, 1.4 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (30 mL), Ethanol (14 mL) und H₂O (4 mL). Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rühren am Rückfluss erhitzt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H₂O (30 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 20 cm, Cyclohexan, 20 mL, #9–30) lieferte das Bromid **137** (0.66 g, 51%) als farblose, viskose Flüssigkeit.

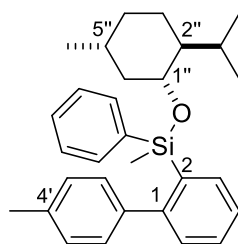
R_f = 0.40 (Cyclohexan).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 2.11 (s, 3H, 4'-CH₃), 6.74 (m_c, 1H, 4-H), 6.94 (ddd, ³*J*_{5-H,4-H} = 7.5 Hz, ³*J*_{5-H,6-H} = 7.5 Hz, ⁴*J*_{5-H,3-H} = 1.3 Hz, 1H, 5-H), 7.00 (m_c, 2H, 3'-H), 7.12 (dd, ³*J*_{6-H,5-H} = 7.6 Hz, ⁴*J*_{6-H,4-H} = 1.8 Hz, 1H, 6-H), 7.26 (m_c, 2H, 2'-H), 7.50 (dd, ³*J*_{3-H,4-H} = 3.9 Hz, ⁴*J*_{3-H,5-H} = 1.2 Hz, 1H, 3-H).

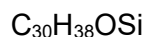
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 21.1 (s, 4'- CH_3), 123.3 (s, C-2), 127.5 (s, C-5), 128.7 (s, C-4), 129.0 (s, 2C, C-3'), 129.7 (s, 2C, C-2'), 131.7 (s, C-6), 133.5 (s, C-3), 137.4 (s, C-4'), 138.8 (s, C-1'), 142.3 (s, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[70]

3.6.3.2 ($^{\text{Si}}\text{RS}$)-((1*R*,2*S*,5*R*)-Menthyloxy)(methyl)(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)silan [($^{\text{Si}}\text{RS}$)-**139**]



($^{\text{Si}}\text{RS}$)-**139**



$M = 442.72 \text{ g/mol}$

Das Biphenyl **137** (0.91 g, 3.7 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in einem SCHLENK-Kolben vorgelegt und in THF (15 mL) gelöst. Die Mischung wurde auf -50°C gekühlt und *t*BuLi (1.9M in *n*-Pentan, 4.1 mL, 7.8 mmol, 2.1 Äquiv.) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb von 2.5 h auf 0°C erwärmt und dann erneut auf -50°C gekühlt. Dichlor((1*R*,2*S*,5*R*)-menthyloxy)(phenyl)silan (**138**, 1.2 g, 3.7 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde hinzutropft und die Reaktionsmischung für 24 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde MeMgCl (3.0M in THF, 2.5 mL, 5.0 mmol, 1.4 Äquiv.) hinzutropft und die Mischung für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0→99:1→95:5, 600 mL Vorlauf, 100 mL, #23–41) lieferte den Silylether ($^{\text{Si}}\text{RS}$)-**139** (1.3 g, 80%, d.r. = 58:42) als farblose, viskose Flüssigkeit. Die Anreicherung eines Diastereomers durch Flashchromatographie an Kieselgel oder Kristallisation aus einer Lösung in *n*-Pentan bei -78°C schlug fehl.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen der Methylgruppen bei 0.30 ppm (Diastereomer 1) und 0.33 ppm (Diastereomer 2) aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

$R_f = 0.20$ (Cyclohexan).

NMR-Spektroskopische Daten für Diastereomer 1:

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.30$ (s, 3H, SiCH_3), 0.53 (d, $^3J_{5''-\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.9$ Hz, 3H, 5''- CH_3), 0.73 (d, $^3J_{\text{CH}_3\text{A},\text{CH}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 0.71–0.76 (m, 2H, 3''-HA, 4''-HA), 0.92 (d, $^3J_{\text{CH}_3\text{B},\text{CH}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 0.99–1.17 (m, 2H, 5''-H, 6''-HA), 1.30–1.36 (m, 1H, 2''-H), 1.42–1.51 (m, 2H, 3''-HB, 4''-HB), 1.82 (m_c, 1H, 6''-HB), 2.09 (s, 3H, 4'- CH_3), 2.39–2.47 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.47–3.54 (m, 1H, 1''-H), 6.83 (m_c, 2H, 3'-H), 6.99–7.16 (m, 3H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.04 (d, $^3J_{2'-\text{H},3'-\text{H}} = 8.1$ Hz, 2H, 2'-H), 7.26–7.29 (m, 2H, 5-H, 6-H), 7.32–7.37 (m, 1H, 4-H), 7.52–7.57 (m, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 8.34–8.37 (m, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -1.8$ (s, SiCH_3), 16.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 21.1 (s, 4'- CH_3), 21.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 22.4 (s, 5''- CH_3), 23.1 (s, C-3''), 25.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.8 (s, C-5''), 34.8 (s, C-4''), 45.6 (s, C-6''), 50.7 (s, C-2''), 73.5 (s, C-1''), 126.5 (s, C-4), 128.6 (s, 2C, C-3'), 129.5 (s, *p*-CH- C_6H_5), 129.8, 129.9, 129.9 (3s, 5C, C-5, C-2', *m*-CH- C_6H_5), 130.2 (s, C-6), 134.6 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 136.5, 136.6, 136.6 (3s, 3C, C-2, C-3, C-4'), 139.7 (s, *i*-C- C_6H_5), 141.6 (s, C-1'), 149.8 (s, C-1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -7.2$.

NMR-Spektroskopische Daten für Diastereomer 2:

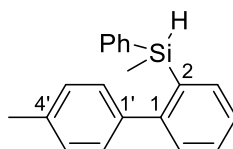
^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.33$ (s, 3H, SiCH_3), 0.72 (d, $^3J_{5''-\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.9$ Hz, 3H, 5''- CH_3), 0.71–0.76 (m, 2H, 3''-HA, 4''-HA), 0.77 (d, $^3J_{\text{CH}_3\text{A},\text{CH}} = 6.2$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 0.93 (d, $^3J_{\text{CH}_3\text{B},\text{CH}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 0.99–1.17 (m, 2H, 5''-H, 6''-HA), 1.30–1.36 (m, 1H, 2''-H), 1.42–1.51 (m, 2H, 3''-HB, 4''-HB), 1.89–1.93 (m, 1H, 6''-HB), 2.08 (s, 3H, 4'- CH_3), 2.39–2.47 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.47–3.54 (m, 1H, 1''-H), 6.83 (m_c, 2H, 3'-H), 6.99–7.16 (m, 3H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.06 (d, $^3J_{2'-\text{H},3'-\text{H}} = 7.9$ Hz, 2H, 2'-H), 7.26–7.29 (m, 2H, 5-H, 6-H), 7.32–7.37 (m, 1H, 4-H), 7.52–7.57 (m, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 8.34–8.37 (m, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -1.5$ (s, SiCH_3), 15.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 21.1 (s, 4'- CH_3), 21.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 22.5 (s, 5''- CH_3), 23.1 (s, C-3''), 25.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.8 (s, C-

5''), 34.8 (s, C-4''), 45.8 (s, C-6''), 50.9 (s, C-2''), 73.3 (s, C-1''), 126.4 (s, C-4), 128.6 (s, 2C, C-3'), 129.5 (s, *p*-CH-C₆H₅), 129.8, 129.9, 129.9 (3s, 5C, *m*-CH-C₆H₅, C-5, C-2'), 130.3 (s, C-6), 134.6 (s, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 136.5, 136.6, 136.6 (3s, 3C, C-2, C-3, C-4'), 139.8 (s, *i*-C-C₆H₅), 141.6 (s, C-1'), 149.8 (s, C-1).

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, C₆D₆, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = −7.4.

3.6.3.3 *rac*-Methyl(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)silan (*rac*-**133**)



***rac*-133**

C₂₀H₂₀Si

M = 288.47 g/mol

Thermisch aktivierte Magnesiumspäne (0.12 g, 4.8 mmol, 1.2 Äquiv.) wurden in THF (10 mL) aufgenommen und Dibromethan (4 Tropfen) hinzugefügt. Die Mischung wurde kurz zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur Brombiphenyl **137** (1.0 g, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei 60°C gerührt und dann bei Raumtemperatur Methyl(phenyl)chlorsilan (0.72 mL, 4.8 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde bei Raumtemperatur 24 h gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H₂O (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 80 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4.5 × 24 cm, Cyclohexan, 20 mL, #25–53) lieferte das Hydrosilan *rac*-**133** (0.60 g, 52%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.44 (Cyclohexan).

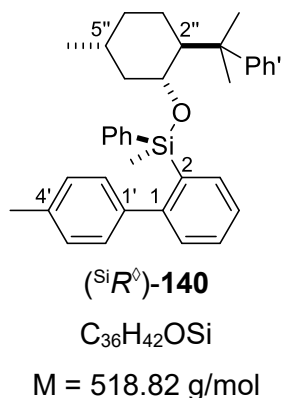
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.26 (d, ³*J*_{CH₃,SiH} = 3.8 Hz, 3H, SiCH₃), 2.39 (s, 3H, 4'-CH₃), 4.80 (q, ³*J*_{SiH,CH₃} = 3.8 Hz, 1H, SiH), 7.11–7.14 (m, 4H, 2'-H, 3'-H), 7.26–7.38 (m, 5H, 4-H, 5-H, *m*-CH-C₆H₅, *p*-CH-C₆H₅), 7.42–7.43 (m, 3H, 6-H, *o*-CH-C₆H₅), 7.58 (dd, ³*J*_{3-H,4-H} = 7.4 Hz, ⁴*J*_{3-H,5-H} = 1.5 Hz, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -4.5 (s, SiCH_3), 21.3 (s, $4'\text{-CH}_3$), 126.4 (s, $p\text{-CH-C}_6\text{H}_5$), 127.9 (s, 2C, $m\text{-CH-C}_6\text{H}_5$), 128.7 (s, 2C, $\text{C-3}'$), 129.3 , 129.3 (2s, 3C, C-4 , $\text{C-2}'$), 129.6 , 129.6 (2s, 2C, C-5 , C-6), 134.3 (s, C-2), 134.9 (s, 2C, $o\text{-CH-C}_6\text{H}_5$), 136.4 (s, C-3), 136.6 (s, $i\text{-C-C}_6\text{H}_5$), 136.9 (s, $\text{C-4}'$), 140.7 (s, $\text{C-1}'$), 149.8 (s, C-1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = -18.9 .

HRMS (APCI) für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Si}^+ [\text{M-H}]^+$:	ber.	287.1251
	gef.	287.1255

3.6.3.4 $(^{\text{Si}}R^\circ)$ -(Methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(phenyl)((1*R*,2*S*,5*R*)-8-phenylmenthyloxy)silan
 $[(^{\text{Si}}R^\circ)\text{-140}]$



In einem SCHLENK-Kolben wurde das Hydrosilan *rac*-**133** (0.32 g, 1.1 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (5 mL) gelöst und der (–)-8-Phenylmenthol (**136**, 0.24 g, 1.1 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Anschließend wurde Trispentafluorphenylboran (5.5 mg, 11 μmol , 1.0 Mol-%) zugegeben und die erhaltene Mischung bei 70°C für 30 min gerührt, wobei eine Gasentwicklung auftrat. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O (5 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 10 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($3 \times 22 \text{ cm}$, Cyclohexan, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #24–53) lieferte den Silylether $(^{\text{Si}}RS)\text{-140}$ (0.40 g, 84%, d.r. = 50:50) als weißen, schaumartigen Feststoff.

Die Trennung der diastereomeren Silylether $(^{\text{Si}}RS)\text{-140}$ erfolgte durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan und Kristallisation bei -78°C . Dabei wurde zunächst durch flashchromatographische Trennung eine Anreicherung von $(^{\text{Si}}R^\circ)\text{-140}$ (157 mg, d.r. = 60:40)

erreicht. Anschließend wurde das Gemisch in *n*-Pentan (0.5 mL) gelöst und bei -78°C über 48 h kristallisiert. Der Silylether ($^{\text{Si}}R^{\diamond}$)-**140** (86 mg, 15% bezogen auf *rac*-**133**, d.r. = 90:10) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen der Methylgruppen bei 0.10 ppm [$(^{\text{Si}}S^{\diamond})$ -**140**] und 0.15 ppm [$(^{\text{Si}}R^{\diamond})$ -**140**] aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

$\diamond$ Die absolute Konfiguration am Siliciumatom ist hier willkürlich gewählt und nicht gesichert. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

NMR-Spektroskopische Daten für ($^{\text{Si}}R^{\diamond}$)-**140**:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.15 (s, 3H, SiCH_3), 0.61–0.69 (m, 1H, 4''-HA), 0.66 (d, $^3J_{\text{CH}_3, 5''\text{-H}}$ = 6.5 Hz, 3H, 5''-CH₃), 0.72–0.81 (m, 1H, 3''-HA), 0.92–0.97 (m, 1H, 6''-HA), 1.06–1.17 (m, 2H, 3''-HB, 5''-H), 1.25 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 1.37–1.40 (m, 1H, 4''-HB), 1.40 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 1.58 (m_c, 1H, 6''-HB), 1.75 (m_c, 1H, 2''-H), 2.36 (s, 3H, 4'-CH₃), 3.66 (m_c, 1H, 1''-H), 6.96–7.01 (m, 4H, 2'-H, 3'-H), 7.10 (tt, $^3J_{p\text{-CH}', m\text{-CH}'}$ = 7.1 Hz, $^4J_{p\text{-CH}', o\text{-CH}'}$ = 1.4 Hz, 1H, *p*-CH-C₆H₅'), 7.21–7.28 (m, 7H, 6-H, *m*-CH-C₆H₅, *m*-CH-C₆H₅', *o*-CH-C₆H₅'), 7.30–7.34 (m, 1H, *p*-CH-C₆H₅), 7.37 (m_c, 1H, 4-H), 7.39–7.44 (m, 3H, 5-H, *p*-CH-C₆H₅), 7.91 (m_c, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –1.2 (s, SiCH_3), 21.3 (s, 4'-CH₃), 22.0 (s, 5''-CH₃), 23.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 27.5 (s, C-3''), 31.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 31.8 (s, C-5''), 34.9 (s, C-4''), 40.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 46.6 (s, C-6''), 53.8 (s, C-2''), 75.2 (s, C-1''), 125.0 (s, *p*-CH-C₆H₅'), 126.0 (s, 3C, C-4, *o*-CH-C₆H₅'), 127.5 (s, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 127.9 (s, 2C, *m*-CH-C₆H₅'), 128.3 (s, 2C, C-3'), 129.1 (s, *p*-CH-C₆H₅), 129.2 (s, C-5), 129.5 (s, 2C, C-2'), 129.8 (s, C-6), 134.3 (s, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 136.0 (s, C-2), 136.3 (s, C-3), 136.6 (s, C-4'), 139.4 (s, *i*-C-C₆H₅'), 141.2 (s, C-1'), 149.1 (s, C-1), 151.8 (s, *i*-C-C₆H₅).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = –8.2.

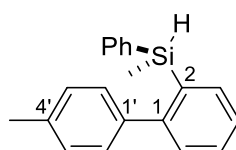
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für ($^{\text{Si}}S^{\diamond}$)-**140**:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.10 (s, 3H, SiCH_3), 0.73 (d, $^3J_{\text{CH}_3, 5''\text{-H}}$ = 6.5 Hz, 3H, 5''-CH₃), 1.32 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 2.37 (s, 3H, 4'-CH₃), 3.55 (m_c, 1H, 1''-H), 7.88–7.90 (m, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -1.9 (s, SiCH_3), 22.1 (s, $4'\text{-CH}_3$), 22.5 (s, $5''\text{-CH}_3$), 23.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 31.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{B}$), 31.9 (s, $\text{C-5}''$), 40.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{A}$), 46.6 (s, $\text{C-6}''$), 75.5 (s, $\text{C-1}''$), 125.0 (s, $p\text{-CH-C}_6\text{H}_5'$), 126.1 (s, C-4), 127.5 (s, $2\text{C, } m\text{-CH-C}_6\text{H}_5$), 134.4 (s, $2\text{C, } o\text{-CH-C}_6\text{H}_5$), 148.9 (s, C-1), 151.6 (s, $i\text{-C-C}_6\text{H}_5$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = -8.0 .

3.6.3.5 ($^{\text{Si}}\text{S}^\diamond$)-Methyl(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phenylsilan [$(^{\text{Si}}\text{S}^\diamond)$ -**133**]



$(^{\text{Si}}\text{S}^\diamond)$ -**133**

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Si}$

$M = 288.47$ g/mol

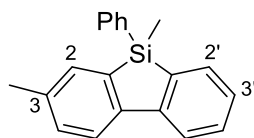
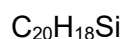
Der Silylether ($^{\text{Si}}\text{R}^\diamond$)-**140** (89 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in einem SCHLENK-Rohr vorgelegt und in *n*-Heptan (2 mL) aufgenommen. Anschließend wurde DIBAL-H (1.0M in *n*-Hexan, 0.34 mL, 0.34 mmol, 2.0 Äquiv.) hinzugefügt und die Reaktionsmischung bei 70°C für 3 d gerührt. Aufgrund unvollständiger Reaktion (DC) wurde erneut DIBAL-H (1.0M in *n*-Hexan, 0.34 mL, 0.34 mmol, 2.0 Äquiv.) hinzugegeben und weitere 24 h auf 70°C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ beendet. Anschließend wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) und H_2O (2 mL) verdünnt, die Phasen getrennt und die organische Phase über Celite® und Kieselgel filtriert. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 17 cm, Cyclohexan, 50 mL Vorlauf, 20 mL, #7–24) lieferte das Hydrosilan ($^{\text{Si}}\text{S}^\diamond$)-**133** (31 mg, 63%, 75% ee) als farblose Flüssigkeit.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O} = 70:30$, Fließrate 0.40 mL/min, $\lambda = 250$ nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{\text{R}} = 23.3$ min [$(^{\text{Si}}\text{R}^\diamond)$ -**133**], $t_{\text{R}} = 27.6$ min [$(^{\text{Si}}\text{S}^\diamond)$ -**133**].

Die analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.6.3.3 dokumentierten Daten überein.

◇ Die absolute Konfiguration am Siliciumatom ist hier unter der Annahme der Retention der Konfiguration bei der Si–O-Bindungsspaltung gewählt und nicht gesichert. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

3.6.3.6 Darstellung von 3,5-Dimethyl-5-phenyl-5H-dibenzo[b,d]silol (**134**) unter Verwendung kationischer Ruthenium(II)-Thiolatkomplexen

**134**

$$M = 286.45 \text{ g/mol}$$

Aus *rac*-**133** mit achiralem Rutheniumkomplex **23a**⁺[BAr^F₄][−]:

Dargestellt gemäß AAV 6 aus *rac*-**133** (58 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23a**⁺[BAr^F₄][−] (3.0 mg, 2.0 μmol, 1.0 Mol-%) in Toluol (0.2 mL). Das Gefäß wurde verschlossen und die Reaktionsmischung für 30 min auf 140°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Verschlusskappe des Gefäßes mit einer Kanüle perforiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 12 cm, Cyclohexan, 5 mL Vorlauf, 5 mL, #95–110) lieferte das Dibenzosilol *rac*-**134** (45 mg, 79%) als farblose Flüssigkeit.

Aus enantiomerenangereichertem (^{Si}S^Δ)-**133** mit achiralem Rutheniumkomplex **23d**⁺[BAr^F₄][−]:

Dargestellt gemäß AAV 6 aus (^{Si}S^Δ)-**133** (29 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv., 75% ee) und kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23d**⁺[BAr^F₄][−] (1.6 mg, 1.0 μmol, 1.0 Mol-%) in Toluol (0.1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 30 min auf 140°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Verschlusskappe des Gefäßes mit einer Kanüle perforiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 22 cm, Cyclohexan, 50 mL Vorlauf, 20 mL, #15–26) lieferte das Dibenzosilol (^{Si}S^Δ)-**134** (18 mg, 63%, 27% ee) als farblose Flüssigkeit.

Aus *rac*-**133** mit chiralem Rutheniumkomplex (*S*_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−]:

Dargestellt gemäß AAV 6 aus *rac*-**133** (56 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (S_a)-**23g**⁺[BAr^F₄][−] (1.6 mg, 1.0 μmol, 1.0 Mol-%) und Norbornen (**141**, 29 mg, 0.30 mmol, 1.5 Äquiv.) in Toluol (0.2 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 5 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2 × 20 cm, Cyclohexan, 50 mL Vorlauf, 20 mL, #13–18) lieferte das Dibenzosilol (^{Si}S[◊])-**134** (2.6 mg, 4%, 6% ee) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten für **134**:

R_f = 0.21 (Cyclohexan).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.74 (s, 3H, SiCH₃), 2.37 (s, 3H, 3-CH₃), 7.24–7.26 (m, 2H, 4-H, 3'-H), 7.31–7.35 (m, 2H, *m*-CH-C₆H₅), 7.59 (m_c, 1H, *p*-CH-C₆H₅), 7.44 (ddd, ³*J*_{4'-H,3'-H} = 7.7 Hz, ³*J*_{4'-H,5'-H} = 7.7 Hz, ⁴*J*_{4'-H,2'-H} = 1.3 Hz, 1H, 4'-H), 7.47 (s_{br}, 1H, 2-H), 7.57 (m_c, 2H, *o*-CH-C₆H₅), 7.64 (m_c, 1H, 2'-H), 7.76 (d, ³*J*_{5-H,4-H} = 7.9 Hz, 1H, 5-H), 7.83 (d, ³*J*_{5'-H,4'-H} = 7.7 Hz, 1H, 5'-H).

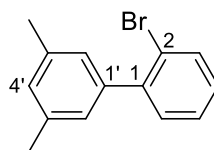
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = −4.9 (s, SiCH₃), 21.5 (s, 3-CH₃), 120.8 (s, C-5'), 120.9 (s, C-5), 127.3 (s, C-3'), 128.2 (s, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 129.9 (s, *p*-CH-C₆H₅), 130.6 (s, C-4'), 131.4 (s, C-4), 133.5 (s, C-2'), 134.2 (s, C-2), 134.6 (s, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 135.0 (s, *i*-C-C₆H₅), 137.3 (s, C-1'), 137.4 (s, C-3), 137.6 (s, C-1), 145.9 (s, C-6), 148.7 (s, C-6').

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = −5.8.

HRMS (APCI) für C ₂₀ H ₁₈ Si ⁺⁺ [M] ⁺⁺ :	ber.	286.1172
	gef.	286.1172

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, *n*-Heptan:*i*PrOH = 99.5:0.5, Fließrate 0.80 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): *t*_R = 11.4 min [(^{Si}S[◊])-**134**], *t*_R = 14.5 min [(^{Si}R[◊])-**134**].

◊ Die absolute Konfiguration am Siliciumatom ist hier unter Annahme einer Inversion gewählt gewählt und nicht gesichert. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

3.6.3.7 2-Brom-3',5'-dimethyl-1,1'-biphenyl (**144**)**144** $C_{14}H_{13}Br$ $M = 261.16 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV9 aus *o*-Bromphenylboronsäure (3.4 g, 17 mmol, 1.2 Äquiv.), 5-Iod-*m*-xylol (2.0 mL, 14 mmol, 1.0 Äquiv.), $(PPh_3)_4Pd$ (0.40 g, 0.35 mmol, 2.5 Mol-%) und K_2CO_3 (2.5 g, 18 mmol, 1.3 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (60 mL), Ethanol (30 mL) und H_2O (8 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 3 h unter Rühren am Rückfluss erhitzt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (30 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($4 \times 15 \text{ cm}$, Cyclohexan, 50 mL, #11–26) lieferte das Bromid **144** (2.0 g, 54%) als farblose, viskose Flüssigkeit.

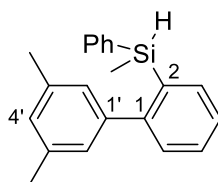
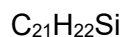
 $R_f = 0.49$ (Cyclohexan).

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/ppm = 2.15$ (s, 6H, 3'- CH_3), 6.76 (ddd, $^3J_{4-H,3-H} = 8.0 \text{ Hz}$, $^3J_{4-H,5-H} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{4-H,6-H} = 1.8 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 6.81 (m_c, 1H, 4'-H), 6.96 (ddd, $^3J_{5-H,4-H} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{5-H,6-H} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{5-H,3-H} = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 6.98 (m_c, 2H, 2'-H), 7.14 (dd, $^3J_{6-H,5-H} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{6-H,4-H} = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7.51 (dd, $^3J_{3-H,4-H} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{3-H,5-H} = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, 3-H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/ppm = 21.3$ (s, 2C, 3'- CH_3), 123.2 (s, C-2), 127.4 (s, C-5), 127.6 (s, 2C, C-2'), 128.7 (s, C-4), 129.5 (s, C-4'), 131.6 (s, C-6), 133.4 (s, C-3), 137.6 (s, 2C, C-3'), 141.6 (s, C-1'), 143.7 (s, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[224]

^[224] B. Zhang, G. P. Manning, M. A. Dobrowolski, M. K. Cyrański, G. J. Bodwell, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 273–276.

3.6.3.8 *rac*-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)(methyl)(phenyl)silan (*rac*-**142**)*rac*-**142**

$M = 302.49 \text{ g/mol}$

Zu thermisch aktivierten Magnesiumspänen (0.22 g, 9.2 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (2 mL) wurde Dibromethan (2 Tropfen) gegeben, die Mischung kurz zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Bromid **144** (2.0 g, 7.7 mmol, 1.0 Äquiv.) als Lösung in THF (2 mL) sowie zusätzliches THF (20 mL) wurden hinzugefügt und die Mischung zunächst bei 80°C für 1 h und anschließend bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Chlor(methyl)(phenyl)silan (1.4 mL, 8.9 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde hinzugefügt und die Mischung bei 45°C für 24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (60 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 20 cm, Cyclohexan, 50 mL, #26–43) lieferte das Hydrosilan *rac*-**142** (0.20 g, 9%) als farblose, viskose Flüssigkeit. Der Großteil des Produktes wurde in Mischung mit dehalogeniertem Startmaterial erhalten.

$R_f = 0.46$ (Cyclohexan).

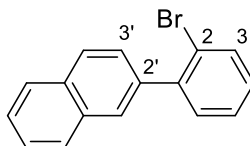
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.26$ (d, $^3J_{\text{CH}_3, \text{SiH}} = 4.0$ Hz, 3H, SiCH_3), 2.24 (s, 6H, 3'- CH_3), 4.77 (q, $^3J_{\text{SiH}, \text{CH}_3} = 3.9$ Hz, 1H, SiH), 6.80 (s_{br} , 2H, 2'-H), 6.95 (s_{br} , 1H, 4'-H), 7.30–7.36 (m, 5H, 4-H, 6-H, *m*- $\text{CH-C}_6\text{H}_5$, *p*- $\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 7.40–7.45 (m, 3H, 5-H, *o*- $\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 7.65 (d, $^3J_{\text{H}, 4\text{-H}} = 7.4$ Hz, 1H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -4.8$ (s, SiCH_3), 21.3 (s, 2C, 3'- CH_3), 126.4 (s, C-4), 127.6 (s, 2C, C-2'), 127.9 (s, 2C, *m*- $\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 128.7 (s, C-4'), 129.2, 129.3, 129.6 (3s, 3C, C-5, C-6, *p*- $\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 134.3 (s, *i*- $\text{C-C}_6\text{H}_5$), 134.8 (s, 2C, *o*- $\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 136.4 (s, C-3), 137.0 (s, C-2), 137.4 (s, 2C, C-3'), 143.4 (s, C-1'), 150.0 (s, C-1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -18.2$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Si}^+ [\text{M}-\text{H}]^+$:	ber.	301.1407
	gef.	301.1411

3.6.3.9 2-(2-Bromphenyl)naphthalin (**145**)



145

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Br}$

$M = 283.17 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 9 aus 2-Naphthylboronsäure (1.8 g, 11 mmol, 1.0 Äquiv.), *o*-Bromiodbenzol (3.3 g, 12 mmol, 1.1 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (0.36 g, 0.32 mmol, 2.9 Mol-%) und K_2CO_3 (2.2 g, 16 mmol, 1.5 Äquiv.) in einer Mischung aus Toluol (50 mL), Ethanol (8 mL) und H_2O (5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 6 h bei 100°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (100 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 20 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($6 \times 20 \text{ cm}$, Cyclohexan, 50 mL, #18–28) lieferte das Bromid **145** (1.8 g, 59%) als farblose, viskose Flüssigkeit.

$R_f = 0.35$ (Cyclohexan).

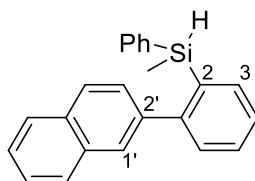
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.25$ (ddd, $^3J_{4-\text{H},3-\text{H}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J_{4-\text{H},6-\text{H}} = 2.0 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7.40 (ddd, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{5-\text{H},3-\text{H}} = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.44 (dd, $^3J_{6-\text{H},5-\text{H}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{6-\text{H},4-\text{H}} = 2.0 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7.51–7.54 (m, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.58 (dd, $^3J_{3'-\text{H},4'-\text{H}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{3'-\text{H},1'-\text{H}} = 1.8 \text{ Hz}$, 1H, 3'-H), 7.72 (dd, $^3J_{3-\text{H},4-\text{H}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{3-\text{H},5-\text{H}} = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 7.86–7.87 (m, 1H, 1'-H), 7.88–7.92 (m, 3H, 4'-H, 5'-H, 8'-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 123.0$ (s, C-2), 126.4, 126.4 (2s, 2C, C-6', C-7'), 127.5, 127.6, 127.8, 127.9, 128.3, 128.4 (6s, 6C, C-5, C-1', C-3', C-4', C-5', C-8'), 129.0 (s,

C-4), 131.7 (s, C-6), 132.8 (s, C-4a'), 133.2 (s, C-8a'), 133.3 (s, C-3), 138.8 (s, C-2'), 142.7 (s, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[225]

3.6.3.10 *rac*-Methyl-(2-(naphthalin-2-yl)phenyl)(phenyl)silan (*rac*-**143**)



***rac*-143**

C₂₃H₂₀Si

M = 324.50 g/mol

Zu thermisch aktivierten Magnesiumspänen (0.10 g, 4.2 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (1 mL) wurde Dibromethan (2 Tropfen) gegeben, die Mischung kurz zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Bromid **145** (1.0 g, 3.5 mmol, 1.0 Äquiv.) als Lösung in THF (2 mL) sowie zusätzliches THF (8 mL) wurde hinzugefügt und die Mischung zunächst bei 60°C für 1 h und anschließend bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Chlor(methyl)(phenyl)silan (0.64 mL, 4.3 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde hinzugefügt und die Mischung bei 60°C für 18 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung (40 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 10 cm, Cyclohexan, 10 mL, #15–29) lieferte das Hydrosilan *rac*-**143** (0.35 g, 31%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.39 (Cyclohexan).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.33 (d, ³J_{CH₃,SiH} = 3.9 Hz, 3H, SiCH₃), 4.91 (q, ³J_{SiH,CH₃} = 3.9 Hz, 1H, SiH), 7.35–7.38 (m, 2H, *m*-CH-C₆H₅), 7.43 (tt, ³J_{*p*-CH,*m*-CH} = 7.4 Hz, ⁴J_{*p*-CH,*o*-CH} = 2.0 Hz, 1H, *p*-CH-C₆H₅), 7.46–7.50 (m, 5H, 3'-H, Ar-H), 7.54–7.58 (m, 3H, 5-H, Ar-H), 7.72–7.75

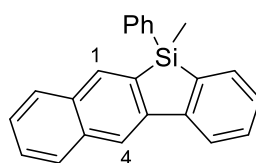
^[225] H. Y. Harb, K. D. Collins, J. V. G. Altur, S. Bowker, L. Campbell, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2010**, 12, 5446–5449.

(m, 2H, 1'-H, Ar-H), 7.79 (m_c, 1H, 3-H), 7.87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.93–7.95 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -4.5$ (s, SiCH_3), 126.0, 126.3, 126.6, 127.6, 127.8 (5s, 5C, C-Ar), 127.9 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 128.0, 128.2, 128.3 (3s, 3C, C-1', C-Ar), 129.3 (s, *p*-CH- C_6H_5), 129.6 (s, C-5), 129.8, 132.6, 133.0 (3s, 3C, C-Ar), 134.7 (s, C-2), 134.8 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 136.5 (s, C-3), 136.6 (s, *i*-C- C_6H_5), 141.0 (s, C-Ar), 149.7 (s, C-1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -18.4$.

3.6.3.11 *rac*-5-Methyl-5-phenyl-5*H*-benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]silol (*rac*-**147**)



***rac*-147**

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Si}$

$M = 322.48$ g/mol

Aus *rac*-**143** mit achiralem Rutheniumkomplex **23a**⁺[BAr^{F}_4][−]:

Dargestellt gemäß AAV 6 aus *rac*-**143** (65 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex **23a**⁺[BAr^{F}_4][−] (3.0 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) und Norbornen (**141**, 36 mg, 0.38 mmol, 1.9 Äquiv.) in Toluol (0.2 mL). Die Reaktionsmischung wurde 30 min auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 15 cm, Cyclohexan, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #20–27) lieferte Spuren des Dibenzosilols *rac*-**147** mit ausreichender Reinheit für HPLC-Messungen.

Aus *rac*-**143** mit chiralem Rutheniumkomplex (*S*_a)-**23g**⁺[BAr^{F}_4][−]:

Dargestellt gemäß AAV 6 aus *rac*-**143** (62 mg, 0.19 mmol, 1.0 Äquiv.), kationischem Ruthenium(II)-Thiolatkomplex (*S*_a)-**23g**⁺[BAr^{F}_4][−] (9.7 mg, 5.7 μmol , 3.0 Mol-%) und Norbornen (**141**, 38 mg, 0.40 mmol, 2.1 Äquiv.) in Toluol (0.1 mL). Die Reaktionsmischung

wurde für 3 h auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 15 cm, Cyclohexan, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #20–27) lieferte das Dibenzosilol *rac*-**147** (10 mg, 17%, 0% ee) als farblose Flüssigkeit.

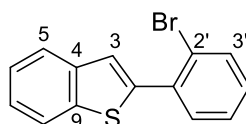
Ausgewählte analytische Daten für rac-147:

R_f = 0.31 (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.67 (s, 3H, SiCH_3), 7.08–7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.22–7.38 (m, 4H, Ar-H), 7.55–7.58 (m, 3H, Ar-H), 7.62 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.87 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (s, 1H, 1-H)*, 8.18 (s, 1H, 4-H)*.

HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*PrOH = 90:10, Fließrate 0.80 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 7.2 min (Enantiomer 1), t_R = 15.4 min (Enantiomer 2).

3.6.3.12 2-(2-Bromphenyl)benzo[*b*]thiophen (**150**)



150

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrS}$

$M = 289.19 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-2-ylboronsäure (2.5 g, 14 mmol, 1.2 Äquiv.), *o*-Bromiodbenzol (1.6 mL, 12 mmol, 1.0 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (0.45 g, 0.38 mmol, 3.2 Mol-%) und K_2CO_3 (2.5 g, 18 mmol, 1.5 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (30 mL), Ethanol (14 mL) und H_2O (4 mL). Die Reaktionsmischung wurde zunächst 12 h bei 60°C und dann 8 h bei 100°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes

durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 25 cm, Cyclohexan, 200 mL Vorlauf, 25 mL, #22–43) lieferte das Bromid **150** (1.6 g, 46%) als weißen Feststoff.

$R_f = 0.56$ (Cyclohexan).

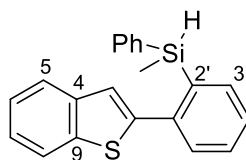
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.24$ (ddd, $^3J_{4'-\text{H},3'-\text{H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{4'-\text{H},5'-\text{H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{4'-\text{H},6'-\text{H}} = 1.7$ Hz, 1H, 4'-H), 7.34–7.41 (m, 3H, 6-H, 7-H, 5'-H), 7.51 (s_{br}, 1H, 3-H), 7.56 (dd, $^3J_{6'-\text{H},5'-\text{H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{6'-\text{H},4'-\text{H}} = 1.7$ Hz, 1H, 6'-H), 7.72 (dd, $^3J_{3'-\text{H},4'-\text{H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{3'-\text{H},5'-\text{H}} = 1.3$ Hz, 1H, 3'-H), 7.83 (m_c, 1H, 5-H), 7.87 (m_c, 1H, 8-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 122.2$ (s, C-8), 123.2 (s, C-2'), 124.0 (s, C-5), 124.6, 124.6, 124.7 (3s, 3C, C-3, C-6, C-7), 127.6 (s, C-5'), 129.7 (s, C-4'), 132.4 (s, C-6'), 133.9 (s, C-3'), 135.5 (s, C-1'), 139.9 (s, C-4), 140.4 (s, C-9), 142.1 (s, C-2).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrS}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	288.9681
	gef.	288.9690

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[188b]

3.6.3.13 *rac*-2-(Benzo[*b*]thiophen-2-yl)phenylmethylsilan (*rac*-**148**)



***rac*-148**

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{SSi}$

$M = 330.52$ g/mol

Zu einer Lösung des Bromids **150** (0.46 g, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.) in Et_2O (5 mL) wurde bei -78°C $n\text{BuLi}$ (2.7M in Hexanfraktion, 0.60 mL, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.) gegeben und die Mischung bei dieser Temperatur für 3 h gerührt. Anschließend wurde Chlor(methyl)(phenyl)silan (0.31 mL, 2.1 mmol, 1.3 Äquiv.) hinzugefügt und die Mischung für 18 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O (15 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden

über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3×17 cm, Cyclohexan, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #11–46) lieferte das Hydrosilan *rac*-**148** (0.49 g, 92%) als farblose Flüssigkeit.

$R_f = 0.48$ (Cyclohexan).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.41$ (d, $^3J_{\text{CH}_3, \text{SiH}} = 3.8$ Hz, 3H, SiCH_3), 4.97 (q, $^3J_{\text{SiH}, \text{CH}_3} = 3.9$ Hz, 1H, SiH), 7.06 (s_{br}, 1H, 3-H), 7.30–7.40 (m, 5H, 6-H, 7-H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.40 (ddd, $^3J_{4'-\text{H}, 3'-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{4'-\text{H}, 5'-\text{H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{4'-\text{H}, 6'-\text{H}} = 1.4$ Hz, 1H, 4'-H), 7.46–7.49 (m, 3H, 5'-H, *o*-CH- C_6H_5), 7.53 (m_c, 1H, 6'-H), 7.66 (m_c, 1H, 3'-H), 7.67–7.69 (m, 1H, 8-H), 7.82 (m_c, 1H, 5-H).

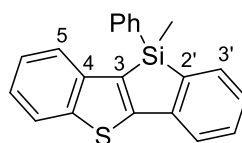
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -4.6$ (s, SiCH_3), 122.2 (s, C-5), 123.7 (s, C-8), 124.0 (s, C-3), 124.3, 124.5 (2s, 2C, C-6, C-7), 127.8 (s, C-4'), 128.0 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 129.4, 129.6 (2s, 2C, C-5', *p*-CH- C_6H_5), 130.7 (s, C-6'), 134.9 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 135.8 (s, C-2'), 136.3 (s, *i*-C- C_6H_5), 136.7 (s, C-3'), 140.0 (s, C-4), 140.4 (s, C-9), 141.6 (s, C-1'), 145.5 (s, C-2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -18.6$.

GC (FS-SE-54): $t_R = 26.5$ min.

GC-MS (EI): 330, 315, 297, 281, 252, 237, 221, 208, 195, 178, 165, 151, 126, 105, 91, 77, 53, 39.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{SSi}^+$ $[\text{M}-\text{H}]^+$:	ber.	329.0815
	gef.	329.0815

3.6.3.14 *rac*-10-Methyl-10-phenyl-10*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[2,3-*d*]thiophen (*rac*-**151**)***rac*-151**C₂₁H₁₆SSi

M = 328.50 g/mol

Aus *rac*-**148** mit achiralem Rutheniumkomplex **23a**⁺[BAr^F₄]⁻:

Dargestellt gemäß AAV 6 aus Hydrosilan *rac*-**148** (70 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äquiv.) und **23a**⁺[BAr^F₄]⁻ (9 mg, 7 μmol, 3 Mol-%) in Toluol (0.2 mL). Das Gefäß wurde verschlossen und die Reaktionsmischung für 1 h auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Verschlusskappe des Gefäßes mit einer Kanüle perforiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt, über Celite® und Kieselgel filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 20 cm, Cyclohexan, 10 mL Vorlauf, 5 mL, #58–72) lieferte das Benzothiophenosilols *rac*-**151** (11 mg, 15%) als farblose Flüssigkeit. Als Nebenprodukt wurde das Fluorsilan *rac*-**152** durch mit Gaschromatographie gekoppelter Massenspektrometrie nachgewiesen.

Aus *rac*-**148** mit chiralem Rutheniumkomplex (*S_a*)-**23g**⁺[BAr^F₄]⁻:

Dargestellt gemäß AAV 6 aus Hydrosilan *rac*-**148** (60 mg, 0.18 mmol, 1.0 Äquiv.), (*S_a*)-**23g**⁺[BAr^F₄]⁻ (3 mg, 2 μmol, 1 Mol-%) und Norbornen (**141**, 37 mg, 0.39 mmol, 2.2 Äquiv.) in Toluol (0.2 mL). Das Gefäß wurde verschlossen und die Reaktionsmischung für 3 h auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Cyclohexan (3 mL) verdünnt, über Celite® und Kieselgel filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch mehrfache Flashchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan) schlug fehl. Präparative Dünnschichtchromatographie (Eluent: Cyclohexan) lieferte Spuren des Benzothiophenosilols *rac*-**151** (0% ee) mit ausreichender Reinheit für HPLC-Messungen an chiraler stationärer Phase.

Analytische Daten für *rac*-**151**:

$R_f = 0.32$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.74$ (s, 3H, SiCH_3), 7.27–7.35 (m, 5H, 6-H, 7-H, 4'-H, *m*-CH- C_6H_5), 7.39 (m, 1H, *p*-CH- C_6H_5), 7.43 (ddd, $^3J_{5'-\text{H},4'-\text{H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{5'-\text{H},6'-\text{H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{5'-\text{H},3'-\text{H}} = 1.3$ Hz, 1H, 5'-H), 7.55 (m, 1H, 6'-H), 7.61–7.64 (m, 3H, 3'-H, *o*-CH- C_6H_5), 7.72 (m, 1H, 5-H), 7.90 (m, 1H, 8-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -5.0$ (s, SiCH_3), 122.0 (s, C-6'), 123.3 (s, C-8), 124.2 (s, C-7), 124.4 (s, C-5), 125.0 (s, C-6), 127.7 (s, C-4'), 128.4 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 130.0 (s, *p*-CH- C_6H_5), 130.6 (s, C-5'), 133.1 (s, C-3'), 133.8 (s, *i*-C- C_6H_5), 134.6 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 135.7 (s, C-3), 139.7 (s, C-2'), 141.9 (s, C-4), 143.4 (s, C-9), 144.3 (s, C-1'), 157.9 (s, C-2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-DEPT-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -10.5$.

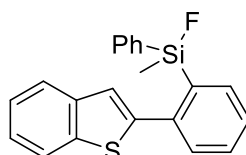
GC (FS-SE-54): $t_R = 28.3$ min.

GC-MS (EI): 328, 312, 284, 252, 239, 189, 176, 163, 156, 125, 105, 91, 77, 51.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{SSi}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	329.0815
	gef.	329.0815

HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*PrOH = 99:1, Fließrate 0.80 mL/min, $\lambda = 210$ nm, Säulentemperatur 20°C): $t_R = 6.8$ min (Enantiomer 1), $t_R = 7.7$ min (Enantiomer 2).

Ausgewählte analytische Daten für rac-152:



rac-152

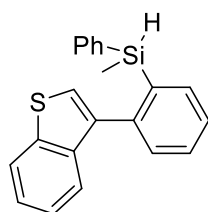
$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{FSSi}$

$M = 348.51$ g/mol

GC (FS-SE-54): $t_R = 26.0$ min.

GC-MS (EI): 348, 330, 313, 285, 271, 255, 221, 208, 189, 165, 139, 121, 91, 47.

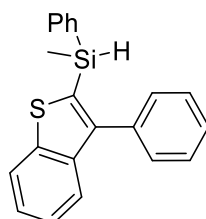
3.6.3.15 Versuche zur Darstellung von (2-(Benzo[*b*]thiophen-3-yl)phenyl)(methyl)phenylsilan (*rac*-**149**)



rac-**149**

$C_{21}H_{18}SSi$

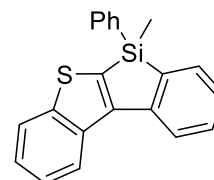
$M = 330.52 \text{ g/mol}$



rac-**154**

$C_{21}H_{18}SSi$

$M = 330.52 \text{ g/mol}$



155

$C_{21}H_{16}SSi$

$M = 328.50 \text{ g/mol}$

Zu einer Lösung des Bromids **153**^[226] (0.92 g, 3.2 mmol, 1.0 Äquiv.) in Et₂O (15 mL) wurde bei -78°C *n*BuLi (2.4M in Hexanfraktion, 1.3 mL, 3.2 mmol, 1.0 Äquiv.) hinzugegeben und die Mischung bei dieser Temperatur für 3 h gerührt. Anschließend wurde Chlor(methyl)(phenyl)silan (0.31 mL, 2.1 mmol, 1.3 Äquiv.) hinzugefügt und die Mischung für 20 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung (40 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 17 cm, Cyclohexan, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #11–46) lieferte eine Mischung von *rac*-**149** und *rac*-**154** verunreinigt mit nicht charakterisierten Nebenprodukten. Zusätzlich wurden Spuren des Silols **155** isoliert.

Ausgewählte analytische Daten für rac-149 und rac-154:

Regioisomer 1:

$R_f = 0.60$ (Cyclohexan).

GC (FS-SE-54): $t_R = 25.6 \text{ min.}$

^[226] Die Synthese von **153** wird in Kapitel 3.7.1.1 beschrieben.

GC-MS (EI): 330, 315, 297, 281, 252, 237, 221, 208, 189, 176, 165, 151, 126, 105, 91, 77, 53, 39.

Regioisomer 2:

$R_f = 0.60$ (Cyclohexan).

GC (FS-SE-54): $t_R = 26.3$ min.

GC-MS (EI): 330, 315, 297, 284, 251, 237, 221, 213, 189, 176, 165, 151, 126, 105, 91, 78, 53, 39.

Ausgewählte analytische Daten für 155:

$R_f = 0.56$ (Cyclohexan).

GC (FS-SE-54): 29.3 min.

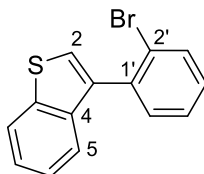
GC-MS (EI): 328, 313, 284, 252, 236, 189, 176, 163, 150, 125, 105, 91, 77, 51.

Die übrigen analytischen Daten für Silol **155** sind in Kapitel 3.7.2.1 aufgeführt.

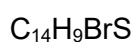
3.7 Synthese heterocyclenanellierter Silole

3.7.1 Darstellung der Substrate

3.7.1.1 3-(2-Bromphenyl)benzo[*b*]thiophen (**153**)



153



$M = 289.19 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-3-ylboronsäure (0.80 g, 4.5 mmol, 1.0 Äquiv.), *o*-Bromiodbenzol (0.64 mL, 4.9 mmol, 1.1 Äquiv.), $(PPh_3)_4Pd$ (51 mg, 45 μ mol, 1.0 Mol-%) und K_2CO_3 (0.93 g, 6.7 mmol, 1.5 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (15 mL), Ethanol (4 mL) und H_2O (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 24 h unter Rühren am Rückfluss erhitzt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (45 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3×40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2×20 cm, Cyclohexan, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #6–26) und Trocknen im Hochvakuum bei $100^\circ C$ für 1 h lieferte das Bromid **153** (660 mg, 51%) als farblose, viskose Flüssigkeit.

$R_f = 0.66$ (Cyclohexan).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 7.27\text{--}7.32$ (m, 1H, 4'-H), $7.34\text{--}7.39$ (m, 2H, 6-H, 7-H), $7.40\text{--}7.42$ (m, 2H, 5'-H, 6'-H), 7.43 (s, 1H, 2-H), $7.50\text{--}7.52$ (m, 1H, 5-H), 7.74 (m_c , 1H, 3'-H), $7.92\text{--}7.94$ (m, 1H, 8-H).

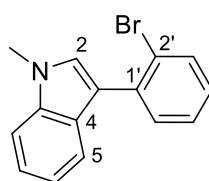
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 122.8$ (s, C-8), 123.4 (s, C-5), 124.2 (s, C-2'), 124.3 (s, C-6), 124.6 (s, C-7), 125.4 (s, C-2), 127.4 (s, C-5'), 129.5 (s, C-4'), 132.2 (s, C-6'), 133.3 (s, C-3'), 136.7 (s, C-3), 136.9 (s, C-1'), 138.5 (s, C-4), 139.9 (s, C-9).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 30.9$.

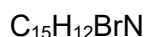
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 25.1$ (s, 4C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32.1 (s, NCH_3), 82.7 (s, 2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 109.5 (s, C-8), 120.7 (s, C-6), 122.1 (s, C-7), 123.5 (s, C-5), 133.6 (s, C-4), 138.4 (s, C-9), 138.9 (s, C-2). Das C-3-Signal wurde nicht aufgenommen.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[88]

3.7.1.3 3-(2-Bromphenyl)-1-methylindol (**169**)



169



$$M = 286.17 \text{ g/mol}$$

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Boronsäureester **64a** (0.51 g, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv.), *o*-Bromiodbenzol (0.28 mL, 2.2 mmol, 1.1 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (0.23 g, 0.20 mmol, 10 Mol-%) und K_2CO_3 (0.42 g, 3.0 mmol, 1.5 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (20 mL), Ethanol (8 mL) und H_2O (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 4 d bei 70°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($4 \times 15 \text{ cm}$, Cyclohexan, 50 mL, #42–62) und Trocknen im Hochvakuum bei 120°C für 30 min lieferte das Bromid **169** (0.21 g, 37%) als farblose, viskose Flüssigkeit.

$R_f = 0.34$ (Cyclohexan).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3.87$ (s, 3H, NCH_3), 7.16–7.19 (m, 2H, 6-H, 5'-H), 7.29 (ddd, $^3J_{7\text{-H},8\text{-H}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J_{7\text{-H},6\text{-H}} = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J_{7\text{-H},5\text{-H}} = 1.1 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 7.32 (s, 1H, 2-H), 7.38 (ddd, $^3J_{4'\text{-H},3'\text{-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{4'\text{-H},5'\text{-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{4'\text{-H},6'\text{-H}} = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, 4'-H), 7.39 (d, $^3J_{8\text{-H},7\text{-H}} = 8.2$

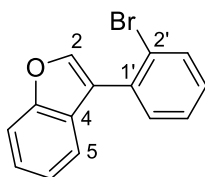
Hz, 1H, 8-H), 7.55 (dd, $^3J_{3'-H,4'-H} = 7.7$ Hz, $^4J_{3'-H,5'-H} = 1.7$ Hz, 1H, 3'-H), 7.63 (d, $^3J_{5-H,6-H} = 8.0$ Hz, 1H, 5-H), 7.73 (dd, $^3J_{6'-H,5'-H} = 8.0$ Hz, $^4J_{6'-H,4'-H} = 1.3$ Hz, 1H, 6'-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 33.1$ (s, NCH_3), 109.6 (s, C-8), 115.1 (s, C-1'), 119.9 (s, C-6), 120.3 (s, C-5), 122.0 (s, C-7), 123.9 (s, C-2'), 127.2 (s, C-4), 127.3 (s, C-4'), 127.8 (s, C-5'), 128.8 (s, C-2), 132.3 (s, C-3'), 133.5 (s, C-6'), 136.1 (s, C-3), 136.7 (s, C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3084$ (w), 2931 (w), 2093 (w), 1613 (w), 1588 (w), 1544 (m), 1476 (m), 1458 (m), 1421 (w), 1374 (m), 1326 (m), 1249 (w), 1218 (m), 1159 (m), 1131 (w), 1093 (m), 1051 (w), 1021 (m), 940 (m), 764 (m), 735 (s), 680 (m).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrN}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	286.0226
	gef.	286.0226

3.7.1.4 3-(2-Bromphenyl)benzofuran (**170**)



170

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrO}$

$M = 271.98$ g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzofuranyl-3-boronsäure (0.50 g, 3.1 mmol, 1.0 Äquiv.), *o*-Bromiodbenzol (0.44 mL, 3.4 mmol, 1.1 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (0.11 g, 95 μmol , 3.1 Mol-%) und K_2CO_3 (0.64 g, 4.6 mmol, 1.5 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (20 mL), Ethanol (10 mL) und H_2O (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 3 d unter Rühren am Rückfluss erhitzt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (2×15 cm, Cyclohexan, 150 mL Vorlauf, 50 mL, #2–6) und Trocknen im Hochvakuum bei 100°C für 2 h lieferte das Bromid **170** (0.80 g, 95%) als farblose, viskose Flüssigkeit.

$R_f = 0.57$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.24\text{--}7.30$ (m, 2H, 6-H, 5'-H), 7.35 (ddd, $^3J_{7\text{-H},8\text{-H}} = 8.3$ Hz, $^3J_{7\text{-H},6\text{-H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{7\text{-H},5\text{-H}} = 1.3$ Hz, 1H, 7-H), 7.41 (ddd, $^3J_{4'\text{-H},3'\text{-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{4'\text{-H},5'\text{-H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{4'\text{-H},6'\text{-H}} = 1.3$ Hz, 1H, 4'-H), 7.50 (dd, $^3J_{3'\text{-H},4'\text{-H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{3'\text{-H},5'\text{-H}} = 1.7$ Hz, 1H, 3'-H), 7.54 (mc, 1H, 5-H), 7.57 (mc, 1H, 8-H), 7.74 (dd, $^3J_{6'\text{-H},5'\text{-H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{6'\text{-H},4'\text{-H}} = 1.3$ Hz, 1H, 6'-H), 7.83 (s, 1H, 2-H).

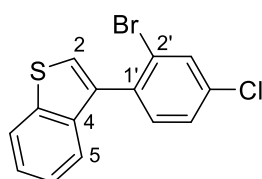
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 111.8$ (s, C-8), 121.0 (s, C-5), 121.1 (s, C-1'), 123.0 (s, C-6), 123.9 (s, C-2'), 124.7 (s, C-7), 127.2 (s, C-4), 127.6 (s, C-4'), 129.3 (s, C-5'), 131.9 (s, C-3'), 132.8 (s, C-3), 133.6 (s, C-6'), 143.4 (s, C-2), 155.1 (s, C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3054$ (w), 2073 (w), 1596 (w), 1568 (w), 1476 (w), 1449 (m), 1422 (w), 1332 (w), 1296 (w), 1265 (w), 1214 (m), 1146 (w), 1092 (m), 1048 (m), 1025 (m), 964 (m), 855 (m), 812 (w), 739 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	272.9910
	gef.	272.9909

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[227]

3.7.1.5 3-(2-Brom-4-chlorphenyl)benzo[*b*]thiophen (**171**)



171

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrClS}$

$M = 323.63$ g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-3-ylboronsäure (0.49 g, 2.8 mmol, 1.1 Äquiv.), 2-Brom-4-chlor-1-iodbenzol (0.79 g, 2.5 mmol, 1.0 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (86 mg, 75 μmol , 3.0 Mol-%) und K_2CO_3 (0.52 g, 3.7 mmol, 1.5 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (15 mL), Ethanol (8 mL) und H_2O (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei 80°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (20 mL) beendet. Die Phasen

wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 17 cm, Cyclohexan, 150 mL Vorlauf, 50 mL, #13–21) lieferte das Bromid **171** (0.43 g, 53%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.68 (Cyclohexan).

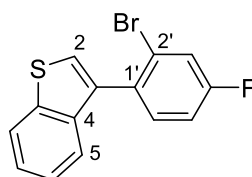
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.34 (d, ³J_{6'-H,5'-H} = 8.2 Hz, 1H, 6'-H), 7.37–7.41 (m, 3H, 6-H, 7-H, 5'-H), 7.43 (s, 1H, 2-H), 7.47–7.49 (m, 1H, 5-H), 7.76 (d, ⁴J_{3'-H,5'-H} = 2.1 Hz, 1H, 3'-H), 7.91–7.93 (m, 1H, 8-H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 122.9 (s, C-8), 123.2 (s, C-5), 124.5 (s, C-6), 124.6 (s, C-2'), 124.7 (s, C-7), 125.8 (s, C-2), 127.8 (s, C-5'), 132.7 (s, C-6'), 133.0 (s, C-3'), 134.6, 135.4, 135.5 (3s, 3C, C-3, C-1', C-4'), 138.2 (s, C-4), 139.8 (s, C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3055 (w), 2068 (w), 1582 (w), 1521 (m), 1461 (m), 1424 (m), 1368 (w), 1339 (w), 1248 (w), 1207 (w), 1144 (w), 1096 (m), 1040 (m), 939 (w), 866 (w), 818 (m), 779 (m), 756 (s), 730 (s), 694 (m), 660 (m).

HRMS (EI) für C ₁₄ H ₈ BrClS ⁺⁺ [M] ⁺⁺ :	ber.	321.9213
	gef.	321.9218

3.7.1.6 3-(2-Brom-4-fluorphenyl)benzo[*b*]thiophen (**172**)



172

C₁₄H₈BrFS

M = 307.18 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-3-ylboronsäure (0.50 g, 2.8 mmol, 1.1 Äquiv.), 2-Brom-4-fluor-1-iodbenzol (0.33 mL, 2.5 mmol, 1.0 Äquiv.), (PPh₃)₄Pd (87 mg, 75 μmol, 3.0 Mol-%) und K₂CO₃ (0.52 g, 3.7 mmol, 1.5 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol

(20 mL), Ethanol (10 mL) und H₂O (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 4 d bei 80°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H₂O (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 18 cm, Cyclohexan, 75 mL Vorlauf, 25 mL, #12–32) und Trocknen im Hochvakuum lieferte das Bromid **172** (0.49 g, 64%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.50 (Cyclohexan).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.03 (ddd, ³J_{5'-H,4'-H} = 8.8 Hz, ³J_{5'-H,F} = 7.9 Hz, ⁴J_{5'-H,3'-H} = 3.1 Hz, 1H, 4'-H), 7.16 (dd, ³J_{3'-H,F} = 8.9 Hz, ⁴J_{3'-H,5'-H} = 3.1 Hz, 1H, 3'-H), 7.36–7.42 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.46 (s, 1H, 2-H), 7.51–7.53 (m, 1H, 5-H), 7.68 (dd, ³J_{6'-H,5'-H} = 8.8 Hz, ⁴J_{6'-H,F} = 5.4 Hz, 1H, 6'-H), 7.92–7.94 (m, 1H, 8-H).

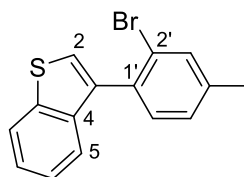
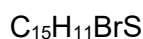
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 116.7 (d, ²J_{C,F} = 22.4 Hz, C-5'), 118.4 (d, ⁴J_{C,F} = 3.2 Hz, C-1'), 119.1 (d, ²J_{C,F} = 22.6 Hz, C-3'), 122.9 (s, C-8), 123.2 (s, C-5), 124.5 (s, C-7), 124.7 (s, C-6), 126.0 (s, C-2), 134.5 (d, ³J_{C,F} = 8.2 Hz, C-6'), 135.6 (s, C-3), 138.0 (s, C-4), 138.6 (d, ³J_{C,F} = 8.3 Hz, C-2'), 139.9 (s, C-9), 161.8 (d, ¹J_{C,F} = 248 Hz, C-4').

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –115.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3062 (w), 2100 (w), 1600 (m), 1571 (m), 1524 (w), 1454 (m), 1426 (m), 1385 (m), 1337 (m), 1250 (m), 1224 (m), 1175 (m), 1105 (m), 1061 (m), 1034 (m), 987 (m), 938 (w), 862 (m), 809 (s), 757 (s), 730 (s), 697 (m).

HRMS (APCI) für C ₁₄ H ₈ BrFS ⁺⁺ [M] ⁺⁺ :	ber.	305.9509
	gef.	305.9506

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[227]

3.7.1.7 3-(2-Brom-4-methylphenyl)benzo[*b*]thiophen (**173**)**173**

$$M = 303.22 \text{ g/mol}$$

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-3-ylboronsäure (0.66 g, 3.7 mmol, 1.1 Äquiv.), 3-Brom-4-iod-1-toluol (0.48 mL, 3.4 mmol, 1.0 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (0.20 g, 0.17 mmol, 5.0 Mol-%) und K_2CO_3 (0.70 g, 5.1 mmol, 1.5 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (13 mL), Ethanol (5 mL) und H_2O (2 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei 70°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 100 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($4 \times 17 \text{ cm}$, Cyclohexan, 75 mL Vorlauf, 50 mL, #2–8) lieferte das Bromid **173** (0.76 g, 73%) als farblose Flüssigkeit.

$R_f = 0.54$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2.43$ (s, 3H, 4'- CH_3), 7.21 (m_c , 1H, 5'-H), 7.29 (d, $^3J_{6'-5'-H} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, 6'-H), 7.34–7.40 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.41 (s, 1H, 2-H), 7.51–7.53 (m, 1H, 5-H), 7.58 (s_{br} , 1H, 3'-H), 7.91–7.93 (m, 1H, 8-H).

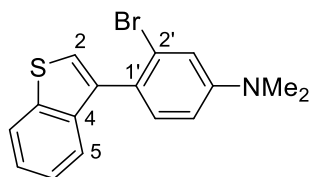
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 21.0$ (s, 4'- CH_3), 122.8 (s, C-8), 123.4 (s, C-5), 123.8 (s, C-2'), 124.3 (s, C-6), 124.5 (s, C-7), 125.3 (s, C-2), 128.2 (s, C-5'), 131.6 (s, C-6'), 133.7 (s, C-3'), 133.8 (s, C-1'), 136.6 (s, C-3), 138.6 (s, C-4), 139.8 (s, C-9), 139.8 (s, C-4').

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3053$ (w), 2917 (w), 2851 (w), 2110 (w), 1603 (w), 1526 (w), 1476 (m), 1452 (w), 1424 (w), 1380 (m), 1341 (m), 1254 (m), 1209 (m), 1144 (w), 1043 (m), 940 (w), 850 (m), 814 (m), 786 (m), 757 (s), 730 (s), 672 (m).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrS}^{++} [\text{M}]^{++}$:

ber. 301.9759

gef. 301.9759

3.7.1.8 4-(Benzo[*b*]thiophen-3-yl)-3-brom-*N,N*-dimethylanilin (**174**)**174** $C_{16}H_{14}BrNS$ $M = 332.26 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-3-ylboronsäure (0.21 g, 1.2 mmol, 1.0 Äquiv.), 3-Brom-4-iod-*N,N*-dimethylanilin (0.39 g, 1.2 mmol, 1.0 Äquiv.), $(PPh_3)_4Pd$ (42 mg, 36 μmol , 3.0 Mol-%) und K_2CO_3 (0.22 g, 1.6 mmol, 1.3 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (10 mL), Ethanol (5 mL) und H_2O (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei 70°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (15 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 $\times$ 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 $\times$ 17 cm, Cyclohexan, 200 mL Vorlauf, 50 mL, #60–108) lieferte das Bromid **174** (0.27 g, 68%) als weißen Feststoff.

Smp.: 158–160°C (Cyclohexan).

$R_f = 0.21$ (Cyclohexan).

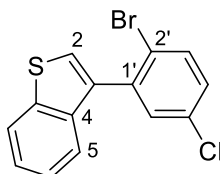
1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 2.35$ (s, 6H, NCH_3), 6.38 (dd, $^3J_{5'-H,6'-H} = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J_{5'-H,3'-H} = 2.6 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 7.04 (d, $^4J_{3'-H,5'-H} = 2.6 \text{ Hz}$, 1H, 3'-H), 7.10 (m, 1H, 7-H), 7.11 (d, $^3J_{6'-H,5'-H} = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, 6'-H), 7.16–7.19 (m, 2H, 2-H, 6-H), 7.63 (d, $^3J_{8-H,7-H} = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 7.69 (d, $^3J_{5-H,6-H} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, 5-H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 39.8$ (s, 2C, NCH_3), 111.6 (s, C-5'), 116.6 (s, C-3'), 123.0 (s, C-8), 123.9 (s, C-5), 124.4 (s, C-6), 124.5 (s, C-1'), 124.6 (s, C-7), 125.2 (s, C-2), 125.4 (s, C-2'), 132.5 (s, C-6'), 137.5 (s, C-3), 139.7 (s, C-4), 140.3 (s, C-9), 151.2 (s, C-4').

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3050$ (w), 2921 (m), 2847 (m), 2795 (w), 1665 (w), 1592 (m), 1561 (m), 1482 (m), 1457 (w), 1423 (m), 1359 (m), 1257 (w), 1222 (w), 1188 (m), 1165 (m), 1110 (m), 1081 (m), 1062 (m), 1017 (m), 959 (w), 823 (m), 788 (m), 725 (s), 695 (s).

HRMS (APCI) für C ₁₆ H ₁₄ BrNS ⁺⁺ [M] ⁺⁺ :	ber.	331.0025
	gef.	331.0026

3.7.1.9 3-(2-Brom-5-chlorphenyl)benzo[*b*]thiophen (**175**)



175

C₁₄H₈BrClS

M = 323.63 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-3-ylboronsäure (0.28 g, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Brom-4-chlor-2-iodbenzol (0.50 g, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.), (PPh₃)₄Pd (92 mg, 80 µmol, 5.0 Mol-%) und K₂CO₃ (0.35 g, 2.5 mmol, 1.6 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (7 mL), Ethanol (3 mL) und H₂O (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 4 d bei 70°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H₂O (15 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 18 cm, Cyclohexan, 150 mL Vorlauf, 50 mL, #4–7) lieferte das Bromid **175** (0.37 g, 72%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.57 (Cyclohexan).

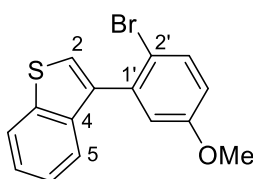
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.28 (dd, ³J_{4'-H,3'-H} = 8.5 Hz, ⁴J_{4'-H,6'-H} = 2.6 Hz, 1H, 4'-H), 7.38–7.40 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.41 (d, ⁴J_{6'-H,4'-H} = 2.6 Hz, 1H, 6'-H), 7.45 (s, 1H, 2-H), 7.49–7.51 (m, 1H, 5-H), 7.66 (d, ³J_{3'-H,4'-H} = 8.1 Hz, 1H, 3'-H), 7.92–7.93 (m, 1H, 8-H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 122.1 (s, C-2'), 122.9 (s, C-8), 123.2 (s, C-5), 124.5 (s, C-6), 124.8 (s, C-7), 126.0 (s, C-2), 129.6 (s, C-4'), 131.9 (s, C-6'), 133.4 (s, C-5'), 134.3 (s, C-3'), 135.4 (s, C-3), 138.0 (s, C-4), 138.5 (s, C-1'), 139.9 (s, C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3057 (w), 2921 (w), 2846 (w), 2109 (w), 1581 (w), 1545 (w), 1522 (w), 1449 (m), 1424 (m), 1382 (w), 1205 (w), 1092 (m), 1059 (w), 1031 (m), 961 (m), 885 (m), 840 (m), 809 (m), 782 (m), 756 (s), 730 (s), 694 (m).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrClS}^{++}$ $[\text{M}]^{++}$:	ber.	321.9213
	gef.	321.9214

3.7.1.10 3-(2-Brom-5-methoxyphenyl)benzo[*b*]thiophen (**176**)



176

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrOS}$

$M = 319.22 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-3-ylboronsäure (0.18 g, 1.1 mmol, 1.1 Äquiv.), 4-Brom-3-iodanisol (0.32 g, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (60 mg, 50 μmol , 5.0 Mol-%) und K_2CO_3 (0.23 g, 1.7 mmol, 1.7 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (5 mL), Ethanol (1 mL) und H_2O (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei 70°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (10 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 20 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($4 \times 17 \text{ cm}$, Cyclohexan, 150 mL Vorlauf, 50 mL, #32–56) lieferte das Bromid **176** (0.28 g, 86%) als weißen Feststoff.

Smp.: 102°C (Cyclohexan).

$R_f = 0.30$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 3.82 (s, 3H, OCH_3), 6.87 (dd, $^3J_{4'-\text{H},3'-\text{H}} = 8.8 \text{ Hz}$, $^4J_{4'-\text{H},6'-\text{H}} = 3.1 \text{ Hz}$, 1H, 4'-H), 6.97 (d, $^4J_{6'-\text{H},4'-\text{H}} = 3.1 \text{ Hz}$, 1H, 6'-H), 7.35–7.41 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.44 (s, 1H, 2-H), 7.54–7.56 (m, 1H, 5-H), 7.61 (d, $^3J_{3'-\text{H},4'-\text{H}} = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, 3'-H), 7.92–7.94 (m, 1H, 8-H).

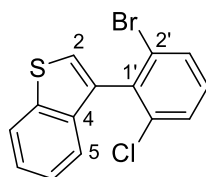
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 56.1 (s, OCH_3), 115.0 (s, C-2'), 116.1 (s, C-4'), 117.8 (s, C-6'), 123.3 (s, C-8), 123.9 (s, C-5), 124.8 (s, C-6), 125.0 (s, C-7), 125.9 (s, C-2), 134.3 (s, C-3'), 137.1 (s, C-1'), 138.0 (s, C-3), 138.8 (s, C-4), 140.3 (s, C-9), 159.4 (s, C-5').

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3085 (w), 3052 (w), 2967 (w), 2937 (w), 2110 (w), 2060 (w), 1594 (w), 1565 (m), 1458 (m), 1425 (m), 1336 (w), 1270 (m), 1233 (m), 1192 (w), 1170 (m), 1126 (m), 1046 (m), 1013 (m), 971 (m), 946 (w), 877 (m), 849 (m), 807 (m), 762 (s), 738 (m), 697 (m).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrOS}^{++}$ $[\text{M}]^{++}$:	ber.	317.9708
	gef.	317.9708

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[227]

3.7.1.11 3-(2-Brom-6-chlorphenyl)benzo[*b*]thiophen (**177**)



177

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrClS}$

$M = 323.63 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 9 aus Benzo[*b*]thiophen-3-ylboronsäure (0.28 g, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Brom-3-chlor-2-iodbenzol (0.50 g, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (92 mg, 80 μmol , 5.0 Mol-%) und K_2CO_3 (0.35 g, 2.5 mmol, 1.6 Äquiv.) in einer Mischung aus Benzol (6.5 mL), Ethanol (2.5 mL) und H_2O (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 3.5 d bei 70°C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von H_2O (10 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel ($4 \times 17 \text{ cm}$, Cyclohexan, 150 mL Vorlauf, 50 mL, #8–16) lieferte das Bromid **177** (0.35 g, 67%) als weißen Feststoff.

Smp.: 87°C (Cyclohexan).

$R_f = 0.34$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.24$ (dd, $^3J_{4'-\text{H},3'-\text{H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{4'-\text{H},5'-\text{H}} = 8.1$ Hz, 1H, 4'-H), 7.34–7.42 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 7.40 (s, 1H, 2-H), 7.51 (dd, $^3J_{5'-\text{H},4'-\text{H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{5'-\text{H},3'-\text{H}} = 1.1$ Hz, 1H, 5'-H), 7.65 (dd, $^3J_{3'-\text{H},4'-\text{H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{3'-\text{H},5'-\text{H}} = 1.1$ Hz, 1H, 3'-H), 7.91 (d, $^3J_{8-\text{H},7-\text{H}} = 8.0$ Hz, 1H, 8-H).

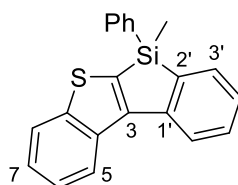
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 122.8$ (s, C-5), 122.9 (s, C-8), 124.5 (s, C-6), 124.7 (s, C-7), 126.2 (s, C-2), 126.2 (s, C-2'), 128.8 (s, C-5'), 130.2 (s, C-4'), 131.5 (s, C-3'), 134.2 (s, C-3), 135.7 (s, C-1'), 136.2 (s, C-6'), 137.8 (s, C-4), 139.7 (s, C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3085$ (w), 2085 (w), 2043 (w), 1578 (w), 1548 (m), 1526 (w), 1456 (w), 1420 (m), 1331 (m), 1255 (m), 1189 (m), 1142 (m), 1056 (m), 1015 (m), 938 (w), 827 (w), 753 (s), 725 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrClS}^{++}$ $[\text{M}]^{++}$:	ber.	321.9213
	gef.	321.9217

3.7.2 Stöchiometrische Synthese benzanellierter Silole und eines Germols

3.7.2.1 6-Methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (**155**)



155

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{SSi}$

$M = 328.50$ g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **153** (73 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), $n\text{BuLi}$ (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 22 cm, Cyclohexan, 600 mL Vorlauf, 50 mL, #3–22) lieferte das Benzothiophenosilol **155** (70 mg, 85%) als farblose, viskose Flüssigkeit, die langsam kristallisierte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Silols **155** wurden

durch Lösen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$ (1:1) und langsamer Verdampfung der Lösungsmittel erhalten.

Smp.: 118°C (Cyclohexan).

$R_f = 0.56$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.83$ (s, 3H, SiCH_3), 7.26 (m, 1H, 4'-H), 7.33–7.37 (m, 2H, *m*-CH- C_6H_5), 7.38–7.42 (m, 2H, 7-H, *p*-CH- C_6H_5), 7.50 (m, 2H, 6-H, 5'-H), 7.60–7.63 (m, 3H, 3'-H, *o*-CH- C_6H_5), 7.95 (dm, $^3J_{8\text{-H},7\text{-H}} = 8.1$ Hz, 1H, 8-H), 8.16 (d, $^3J_{6\text{'-H},5\text{'-H}} = 7.8$ Hz, 1H, 6'-H), 8.47 (d, $^3J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 8.1$ Hz, 1H, 5-H).

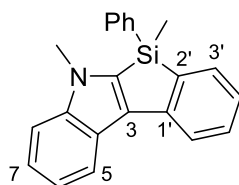
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -5.0$ (s, SiCH_3), 121.6 (s, C-6'), 123.1 (s, C-5), 123.6 (s, C-8), 124.6 (s, C-7), 124.7 (s, C-6), 126.4 (s, C-4'), 128.3 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 130.4 (s, *p*-CH- C_6H_5), 130.6 (s, C-5'), 133.3 (s, *i*-C- C_6H_5), 133.5 (s, C-3'), 134.7 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 135.9 (s, C-4), 138.8 (s, C-2), 140.4 (s, C-2'), 146.1 (s, C-1'), 149.0 (s, C-9), 150.5 (s, C-3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3), optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -8.8$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3035$ (w), 2920 (w), 2889 (w), 2110 (w), 1579 (w), 1547 (w), 1427 (w), 1347 (w), 1249 (w), 1111 (m), 1083 (m), 804 (m), 771 (s), 726 (s), 700 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{SSi}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	329.0815
	gef.	329.0810

3.7.2.2 5,6-Dimethyl-6-phenyl-5,6-dihydrobenzo[4,5]silolo[2,3-*b*]indol (**178**)



178

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NSi}$

$M = 325.49$ g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **169** (73 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 μ L, 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Das Rohprodukt (120 mg) wurde mit Toluol (7.2 mg) versetzt und anhand basisliniengetrennter Signale im ^1H -NMR-Spektrum die Aubeute von **178** zu 38% (NMR-Ausbeute) bestimmt. Versuche zur Aufreinigung des Rohproduktes durch Flashchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid führten zur Zersetzung des Produktes und schlugen fehl.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 178:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.84 (s, 3H, SiCH_3), 3.77 (s, 3H, NCH_3), 7.79 (m_c , 1H, Ar-H), 8.02 (m_c , 1H, Ar-H).

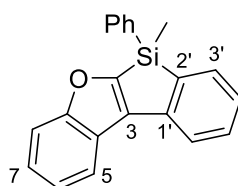
$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = 0.84/(−16.2).

GC (FS-SE-54): $t_R = 30.2$ min.

GC-MS (EI): 325, 210, 293, 232, 204, 155, 105, 91, 77, 53, 39.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NSi}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	326.1360
	gef.	326.1360

3.7.2.3 6-Methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[4,5]silolo[2,3-*b*]benzofuran (**179**)



179

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{OSi}$

$M = 312.10$ g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **170** (74 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.23 mL, 0.59 mmol, 2.2 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (60 μ L, 0.37 mmol, 1.3 Äquiv.). Das Rohprodukt (111 mg) wurde mit Toluol (11.9 mg) versetzt und anhand basisliniengetrennter Signale im ^1H -NMR-Spektrum die Aubeute von **179** zu 72%

(NMR-Ausbeute) bestimmt. Versuche zur Aufreinigung des Rohproduktes durch Flashchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid führten zur Zersetzung des Produktes und schlugen fehl.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für 179:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.83 (s, 3H, SiCH_3), 7.62 (m_c , 2H, Ar-H), 7.76 (m_c , 1H, Ar-H), 7.95–7.97 (m_c , 1H, Ar-H).

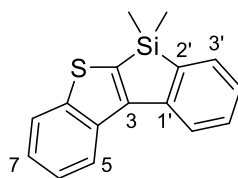
$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = 0.83/(−18.5).

GC (FS-SE-54): t_R = 26.5 min.

GC-MS (EI): 312, 297, 281, 239, 226, 205, 189, 165, 141, 126, 113, 105, 91, 77, 53, 39.

HRMS (EI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{OSi}^{++}$ $[\text{M}]^{++}$:	ber.	312.0965
	gef.	312.0956

3.7.2.4 6,6-Dimethyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (**180**)



180

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{SSi}$

$M = 266.43$ g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **153** (73 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), $n\text{BuLi}$ (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlordimethylsilan (40 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 24 cm, Cyclohexan, 120 mL Vorlauf, 25 mL, #18–40) lieferte das Benzothiophenosilol **180** (56 mg, 84%) als farblose, viskose Flüssigkeit.

$R_f = 0.54$ (Cyclohexan).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.52 (s, 6H, SiCH_3), 7.26 (m_c, 1H, 4'-H), 7.38 (ddd, $^3J_{7\text{-H},8\text{-H}}$ = 8.1 Hz, $^3J_{7\text{-H},6\text{-H}}$ = 7.0 Hz, $^4J_{7\text{-H},5\text{-H}}$ = 1.1 Hz, 1H, 7-H), 7.46–7.50 (m, 2H, 6-H, 5'-H), 7.61 (m_c, 1H, 3'-H), 7.95 (m_c, 1H, 8-H), 8.12 (d, $^3J_{6'\text{-H},5'\text{-H}}$ = 7.8 Hz, 1H, 6'-H), 8.44 (d, $^3J_{5\text{-H},6\text{-H}}$ = 8.2 Hz, 1H, 5-H).

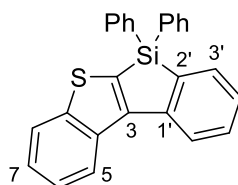
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -2.9 (s, 2C, SiCH_3), 121.4 (s, C-6'), 123.0 (s, C-5), 123.6 (s, C-8), 124.4 (s, C-7), 124.7 (s, C-6), 126.1 (s, C-4'), 130.3 (s, C-5'), 132.8 (s, C-3'), 135.9 (s, C-4), 140.4 (s, C-2), 141.7 (s, C-2'), 145.7 (s, C-1'), 148.7 (s, C-9), 149.5 (s, C-3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = -2.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3049 (w), 2952 (w), 2849 (w), 1587 (m), 1458 (m), 1345 (m), 1246 (m), 1080 (m), 1044 (w), 918 (w), 839 (m), 774 (s), 747 (m), 723 (s), 671 (m).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{SSi}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	267.0658
	gef.	267.0659

3.7.2.5 6,6-Diphenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (**181**)



181

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{SSi}$

M = 390.58 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **153** (73 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), $n\text{BuLi}$ (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlordiphenylsilan (60 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 20 cm, Cyclohexan, 120 mL Vorlauf, 25 mL, #52–102) lieferte das Benzothiophenosilol **181** (45 mg, 46%) als weißen Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Silols **181** wurden durch Lösen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$ (1:1) und langsamer Verdampfung der Lösungsmittel erhalten.

Smp.: 163°C (Cyclohexan).

$R_f = 0.41$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.29$ (m, 1H, 4'-H), 7.36–7.46 (m, 7H, 7-H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.50 (m, 1H, 6-H), 7.52 (m, 1H, 5'-H), 7.69–7.72 (m, 4H, *o*-CH- C_6H_5), 7.76 (m, 1H, 3'-H), 7.96 (d, $^3J_{8\text{-H},7\text{-H}} = 8.1$ Hz, 1H, 8-H), 8.16 (d, $^3J_{6'\text{-H},5'\text{-H}} = 7.7$ Hz, 1H, 6'-H), 8.48 (d, $^3J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 8.3$ Hz, 1H, 5-H).

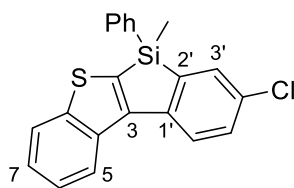
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 121.9$ (s, C-6'), 123.2 (s, C-5), 123.7 (s, C-8), 124.7 (s, C-7), 124.8 (s, C-6), 126.6 (s, C-4'), 128.4 (s, 4C, *m*-CH- C_6H_5), 130.6 (s, 2C, *p*-CH- C_6H_5), 130.8 (s, C-5'), 131.5 (s, 2C, *i*-CH- C_6H_5), 134.2 (s, C-3'), 135.7 (s, 4C, *o*-CH- C_6H_5), 135.9 (s, C-4), 137.4 (s, C-2), 139.0 (s, C-2'), 146.4 (s, C-1'), 149.3 (s, C-9), 151.0 (s, C-3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -14.8$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3043$ (w), 2920 (w), 2850 (w), 2112 (w), 1583 (w), 1458 (w), 1424 (m), 1348 (w), 1257 (w), 1156 (w), 1106 (m), 1025 (w), 774 (s), 733 (m), 707 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{SSi}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	391.0971
	gef.	391.0970

3.7.2.6 8-Chlor-6-methyl-6-phenyl-6H-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (183)



183

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClSSi}$

$M = 362.95$ g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **171** (76 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 22 cm, Cyclohexan, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #19–49) lieferte das Benzothiophenosilol **183** (69 mg, 76%) als weißen Feststoff.

Smp.: 49°C (CDCl₃).

R_f = 0.33 (Cyclohexan).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.85 (s, 3H, SiCH₃), 7.36–7.39 (m, 2H, *m*-CH-C₆H₅), 7.40–7.44 (m, 2H, 7-H, *p*-CH-C₆H₅), 7.46 (dd, ³J_{5'-H,6'-H} = 8.2 Hz, ⁴J_{5'-H,3'-H} = 2.2 Hz, 1H, 5'-H), 7.51 (ddd, ³J_{6-H,7-H} = 8.2 Hz, ³J_{6-H,5-H} = 7.1 Hz, ⁴J_{6-H,8-H} = 1.1 Hz, 1H, 6-H), 7.56 (d, ⁴J_{3'-H,5'-H} = 2.2 Hz, 1H, 3'-H), 7.59–7.61 (m, 2H, *o*-CH-C₆H₅), 7.96 (d, ³J_{8-H,7-H} = 8.0 Hz, 1H, 8-H), 8.06 (d, ³J_{6'-H,5'-H} = 8.2 Hz, 1H, 6'-H), 8.41 (d, ³J_{5-H,6-H} = 8.1 Hz, 1H, 5-H).

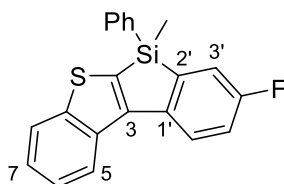
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –5.0 (s, SiCH₃), 122.4 (s, C-6'), 122.9 (s, C-5), 123.7 (s, C-8), 124.8 (s, C-7), 124.9 (s, C-6), 128.5 (s, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 130.3 (s, C-5'), 130.7 (s, *p*-CH-C₆H₅), 132.4 (s, C-4'), 132.5 (s, *i*-C-C₆H₅), 133.3 (s, C-3'), 134.6 (s, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 135.6 (s, C-4), 138.7 (s, C-2), 143.2 (s, C-2'), 144.2 (s, C-1'), 149.0 (s, C-9), 149.6 (s, C-3).

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = –8.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3084 (w), 2920 (m), 2847 (m), 1580 (w), 1558 (w), 1445 (m), 1426 (m), 1375 (w), 1346 (m), 1249 (m), 1155 (w), 1111 (m), 1080 (m), 918 (w), 885 (w), 812 (s), 786 (m), 742 (s), 692 (s).

HRMS (EI) für C ₂₁ H ₁₅ ClSSi ⁺⁺ [M] ⁺⁺ :	ber.	362.0347
	gef.	362.0345

3.7.2.7 8-Fluor-6-methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (**184**)



184

C₂₁H₁₅FSSi

M = 346.49 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **172** (77 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 µL, 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 19 cm, Cyclohexan, 75 mL Vorlauf, 25 mL, #27–58) lieferte das Benzothiophenosilol **184** (85 mg, 94%) als farblose Flüssigkeit.

$R_f = 0.31$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.82$ (s, 3H, SiCH_3), 6.95 (ddd, $^3J_{5'-\text{H},\text{F}} = 8.2$ Hz, $^3J_{5'-\text{H},6'-\text{H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{5'-\text{H},3'-\text{H}} = 2.2$ Hz, 1H, 5'-H), 7.34 (m_c, 2H, *m*-CH- C_6H_5), 7.40–7.44 (m, 2H, 7-H, *p*-CH- C_6H_5), 7.51 (ddd, $^3J_{6-\text{H},7-\text{H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{6-\text{H},5-\text{H}} = 7.1$ Hz, $^4J_{6-\text{H},8-\text{H}} = 1.1$ Hz, 1H, 6-H), 7.55 (dd, $^3J_{6'-\text{H},5'-\text{H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{6'-\text{H},\text{F}} = 6.4$ Hz, 1H, 6'-H), 7.59 (m_c, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 7.83 (dd, $^3J_{3'-\text{H},\text{F}} = 10.6$ Hz, $^4J_{3'-\text{H},5'-\text{H}} = 2.2$ Hz, 1H, 3'-H), 7.95 (dm_c, $^3J_{8-\text{H},7-\text{H}} = 8.1$ Hz, 1H, 8-H), 8.38 (d, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 8.2$ Hz, 1H, 5-H).

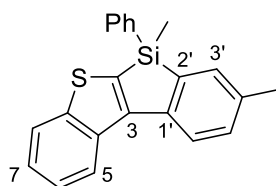
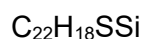
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -4.9$ (s, SiCH_3), 109.7 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 22.9$ Hz, C-3'), 112.7 (d, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 20.8$ Hz, C-5'), 122.8 (s, C-5), 123.7 (s, C-8), 124.8 (s, C-7), 125.0 (s, C-6), 128.4 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 130.5 (s, *p*-CH- C_6H_5), 132.9 (s, *i*-C- C_6H_5), 134.6 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 7.9$ Hz, C-6'), 134.6 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 135.4 (d, $^4J_{\text{C},\text{F}} = 3.5$ Hz, C-1'), 135.6 (s, C-4), 140.8 (s, C-2), 148.3 (d, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 8.4$ Hz, C-2'), 148.9 (s, C-9), 149.0 (d, $^5J_{\text{C},\text{F}} = 2.9$ Hz, C-3), 165.2 (d, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 246$ Hz, C-4').

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -110.2$.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -9.1$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3084$ (w), 2959 (w), 2920 (m), 2107 (w), 1591 (m), 1476 (m), 1458 (m), 1426 (m), 1381 (m), 1340 (m), 1251 (m), 1201 (m), 1161 (w), 1134 (m), 1110 (m), 1080 (s), 1057 (m), 968 (m), 853 (s), 791 (s), 725 (s), 693 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{FSSi}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	347.0721
	gef.	347.0718

3.7.2.8 6,8-Dimethyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (**185**)**185**

$$M = 342.53 \text{ g/mol}$$

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **173** (76 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 21 cm, Cyclohexan, 150 mL Vorlauf, 25 mL, #12–39) lieferte das Benzothiophenosilol **185** (76 mg, 89%) als farblose Flüssigkeit, die langsam zu einem weißen Feststoff kristallisierte.

Smp.: 44°C (Cyclohexan).

R_f = 0.38 (Cyclohexan).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.84 (s, 3H, SiCH_3), 2.40 (s, 3H, 4'- CH_3), 7.32 (m, 1H, 5'-H), 7.36–7.45 (m, 4H, 7-H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.46 (s_{br}, 1H, 3'-H), 7.51 (ddd, $^3J_{6\text{-H},5\text{-H}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J_{6\text{-H},8\text{-H}} = 1.1 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7.64 (m, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 7.96 (d, $^3J_{8\text{-H},7\text{-H}} = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 8.06 (d, $^3J_{6'\text{-H},5'\text{-H}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, 6'-H), 8.48 (d, $^3J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, 5-H).

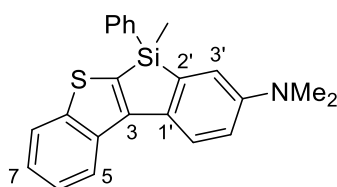
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -4.8 (s, SiCH_3), 21.3 (s, 4'- CH_3), 121.3 (s, C-6'), 123.1 (s, C-5), 123.6 (s, C-8), 124.5 (s, C-7), 124.6 (s, C-6), 128.3 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 130.0 (s, *p*-CH- C_6H_5), 131.0 (s, C-5'), 133.5 (s, *i*-C- C_6H_5), 134.4 (s, C-3'), 134.7 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 135.9 (s, C-4), 135.9 (s, C-4'), 137.8 (s, C-2), 140.6 (s, C-2'), 143.4 (s, C-1'), 149.0 (s, C-9), 150.6 (s, C-3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7 \text{ Hz}$): δ/ppm = -8.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3084 (w), 2997 (w), 2920 (m), 2847 (m), 1458 (m), 1427 (m), 1405 (m), 1348 (m), 1248 (m), 1155 (w), 1111 (m), 1081 (m), 862 (m), 791 (s), 774 (m), 725 (s), 694 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{SSi}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	343.0971
	gef.	343.0968

3.7.2.9 *N,N*,6-Trimethyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen-8-amin
(**186**)



186

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NSSi}$

$M = 371.57 \text{ g/mol}$

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **174** (83 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 22 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 50:1, 400 mL Vorlauf, 25 mL, #3–16) lieferte das Benzothiophenosilol **186** (85 mg, 92%) als gelbes Öl.

$R_f = 0.30$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.70 (s, 3H, SiCH_3), 2.51 (s, 6H, NCH_3), 6.68 (dd, $^3J_{5'-\text{H},6'-\text{H}} = 8.6 \text{ Hz}$, $^4J_{5'-\text{H},3'-\text{H}} = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 7.05 (d, $^4J_{3'-\text{H},5'-\text{H}} = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, 3'-H), 7.08–7.14 (m, 4H, 7-H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.29 (mc, 1H, 6-H), 7.63 (mc, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 7.68 (d, $^3J_{8-\text{H},7-\text{H}} = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 8.09 (d, $^3J_{6'-\text{H},5'-\text{H}} = 8.4 \text{ Hz}$, 1H, 6'-H), 8.45 (d, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, 5-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –4.8 (s, SiCH_3), 40.3 (s, 2C, NCH_3), 113.6 (s, C-5'), 118.5 (s, C-3'), 122.6 (s, C-6'), 123.5 (s, C-5), 123.8 (s, C-8), 124.5, 124.6 (2s, 2C, C-6, C-7), 128.6 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 130.3 (s, *p*-CH- C_6H_5), 134.3, 134.7 (2s, 2C, C-2, *i*-CH- C_6H_5),

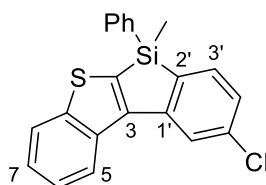
135.0 (s, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 135.5 (s, C-1'), 136.4 (s, C-4), 142.3 (s, C-2'), 149.6, 149.7 (2s, 2C, C-9, C-4'), 151.9 (s, C-3).

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, C₆D₆, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = −8.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3089 (w), 2879 (w), 2806 (w), 1598 (m), 1525 (m), 1491 (m), 1423 (m), 1361 (m), 1256 (w), 1222 (m), 1172 (w), 1062 (m), 1024 (m), 953 (m), 830 (m), 807 (m), 787 (s), 758 (s), 733 (s), 667 (m).

HRMS (APCI) für C ₂₃ H ₂₁ NSSi ⁺⁺ [M] ⁺⁺ :	ber.	371.1158
	gef.	371.1157

3.7.2.10 9-Chlor-6-methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (**187**)



187

C₂₁H₁₅ClSSi

M = 362.95 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **175** (81 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 µL, 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 30 cm, Cyclohexan, 250 mL Vorlauf, 25 mL, #9–29) lieferte das Benzothiophenosilol **187** (75 mg, 83%) als weißen Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Silols **187** wurden durch Lösen in CDCl₃ und langsamer Verdampfung des Lösungsmittels erhalten.

Smp.: 45°C (CDCl₃).

R_f = 0.57 (Cyclohexan).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.82 (s, 3H, SiCH₃), 7.23 (dd, ³*J*_{4'-H,3'-H} = 7.6 Hz, ⁴*J*_{4'-H,6'-H} = 1.7 Hz, 1H, 4'-H), 7.33–7.36 (m, 2H, *m*-CH-C₆H₅), 7.40–7.43 (m, 2H, 7-H, *p*-CH-C₆H₅),

7.51 (d, $^3J_{3'-H,4'-H} = 7.6$ Hz, 1H, 3'-H), 7.52 (ddd, $^3J_{6-H,7-H} = 8.2$ Hz, $^3J_{6-H,5-H} = 7.0$ Hz, $^4J_{6-H,8-H} = 1.1$ Hz, 1H, 6-H), 7.56 (m_c, 2H, *o*-CH-C₆H₅), 7.91 (d, $^3J_{8-H,7-H} = 8.1$ Hz, 1H, 8-H), 8.09 (d, $^3J_{6'-H,4'-H} = 1.8$ Hz, 1H, 6'-H), 8.41 (d, $^3J_{5-H,6-H} = 8.2$ Hz, 1H, 5-H).

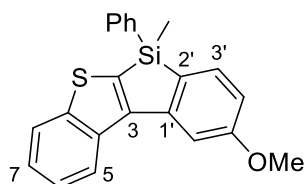
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = -5.0$ (s, SiCH₃), 122.0 (s, C-6'), 122.9 (s, C-5), 123.7 (s, C-8), 124.8 (s, C-7), 125.0 (s, C-6), 126.1 (s, C-4'), 128.4 (s, 2C, *m*-CH-C₆H₅), 130.6 (s, *p*-CH-C₆H₅), 132.6 (s, *i*-C-C₆H₅), 134.2 (s, C-3'), 134.6 (s, 2C, *o*-CH-C₆H₅), 135.5 (s, C-4), 137.0 (s, C-1'), 138.5 (s, C-2'), 140.4 (s, C-2), 147.7 (s, C-5'), 148.9 (s, C-9), 149.1 (s, C-3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -8.9$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3048$ (w), 2960 (w), 2921 (w), 2847 (w), 1575 (m), 1458 (m), 1426 (m), 1374 (w), 1247 (m), 1170 (w), 1100 (m), 1082 (m), 1010 (m), 939 (w), 859 (w), 811 (s), 789 (m), 724 (s), 693 (s).

HRMS (APCI) für C ₂₁ H ₁₆ ClSSi ⁺ [M+H] ⁺ :	ber.	363.0425
	gef.	363.0422

3.7.2.11 9-Methoxy-6-methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (**188**)



188

C₂₂H₁₈OSSi

M = 358.53 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **176** (80 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 12 cm, Cyclohexan, 800 mL Vorlauf, 25 mL, #4–16) lieferte das Benzothiophenosilol **188** (79 mg, 88%) als weißen Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Silols **188** wurden durch Lösen in CH₂Cl₂/Cyclohexan (1:10) und langsamer Verdampfung der Lösungsmittel erhalten.

Smp.: 112°C (Cyclohexan).

$R_f = 0.24$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.80$ (s, 3H, SiCH_3), 3.93 (s, 3H, OCH_3), 6.79 (dd, $^3J_{4'-\text{H},3'-\text{H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{4'-\text{H},6'-\text{H}} = 2.2$ Hz, 1H, 4'-H), 7.32–7.41 (m, 4H, 7-H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.49 (ddd, $^3J_{6-\text{H},5-\text{H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{6-\text{H},7-\text{H}} = 7.1$ Hz, $^4J_{6-\text{H},8-\text{H}} = 1.1$ Hz, 1H, 6-H), 7.53 (d, $^3J_{3'-\text{H},4'-\text{H}} = 7.8$ Hz, 1H, 3'-H), 7.53 (m_c, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 7.73 (d, $^4J_{6'-\text{H},4'-\text{H}} = 2.2$ Hz, 1H, 6'-H), 7.94 (d, $^3J_{8-\text{H},7-\text{H}} = 8.1$ Hz, 1H, 8-H), 8.44 (d, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 8.1$ Hz, 1H, 5-H).

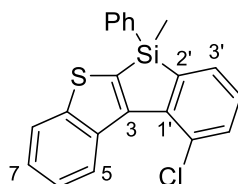
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -4.6$ (s, SiCH_3), 55.5 (s, OCH_3), 109.8 (s, C-6'), 110.1 (s, C-4'), 122.9 (s, C-5), 123.6 (s, C-8), 124.5 (s, C-7), 124.7 (s, C-6), 128.3 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 130.3 (s, *p*-CH- C_6H_5), 130.8 (s, C-2'), 133.7 (s, *i*-C- C_6H_5), 134.4 (s, C-3'), 134.6 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 135.8 (s, C-4), 140.5 (s, C-2), 147.8 (s, C-1'), 148.9 (s, C-9), 149.7 (s, C-3), 162.1 (s, C-5').

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -9.4$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3052$ (w), 2924 (m), 2093 (w), 1594 (m), 1562 (m), 1476 (m), 1460 (m), 1426 (m), 1382 (m), 1338 (m), 1298 (m), 1258 (m), 1215 (m), 1143 (m), 1110 (m), 1062 (s), 931 (w), 840 (m), 789 (s), 773 (m), 725 (s), 697 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{OSSi}^{++} [\text{M}]^{++}$:	ber.	358.0842
	gef.	358.0843

3.7.2.12 10-Chlor-6-methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (**189**)



189

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClSi}$

$M = 362.95$ g/mol

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **177** (81 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 μ L, 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 28 cm, Cyclohexan, 400 mL Vorlauf, 25 mL, #6–22) lieferte das Benzothiophenosilol **189** (44 mg, 48%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.45 (Cyclohexan).

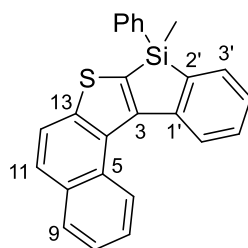
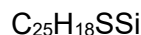
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.48 (s, 3H, SiCH_3), 6.74 (dd, $^3J_{4'-\text{H},3'-\text{H}}$ = 7.4 Hz, $^3J_{4'-\text{H},5'-\text{H}}$ = 7.4 Hz, 1H, 4'-H), 7.02–7.12 (m, 5H, 7-H, 3'-H, *m*-CH- C_6H_5 , *p*-CH- C_6H_5), 7.26–7.31 (m, 2H, 6-H, 5'-H), 7.40 (mc, 2H, *o*-CH- C_6H_5), 7.58 (d, $^3J_{8-\text{H},7-\text{H}}$ = 8.1 Hz, 1H, 8-H), 9.12 (d, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}}$ = 8.5 Hz, 1H, 5-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –5.2 (s, SiCH_3), 123.3 (s, C-8), 123.9 (s, C-6), 124.8 (s, C-7), 127.6 (s, C-5), 128.0 (s, C-4'), 128.3 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 128.6 (s, C-6'), 130.7 (s, *p*-CH- C_6H_5), 131.6 (s, C-3'), 132.8 (s, *i*-C- C_6H_5), 133.7 (s, C-5'), 134.8 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 136.1 (s, C-4), 142.1 (s, C-2), 144.5 (s, C-1'), 145.1 (s, C-2'), 148.9 (s, C-9), 151.6 (s, C-3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-DEPT-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = –8.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3049 (w), 2921 (w), 2847 (w), 1573 (w), 1544 (w), 1453 (m), 1427 (m), 1402 (w), 1376 (w), 1328 (w), 1249 (m), 1086 (m), 1023 (w), 917 (w), 791 (m), 762 (s), 723 (s), 694 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ClSSi}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	363.0425
	gef.	363.0426

3.7.2.13 8-Methyl-8-phenyl-8*H*-benzo[4,5]silolo[3,2-*b*]naphtha[1,2-*d*]thiophen (**191**)**191**

$$M = 378.56 \text{ g/mol}$$

Dargestellt gemäß AAV 11 aus **190** (85 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) und Dichlor(methyl)(phenyl)silan (53 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.). Die Aufreinigung des Rückstandes durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 $\times$ 22 cm, Cyclohexan, 160 mL Vorlauf, 25 mL, #17–26) lieferte das Naphthothiophenosilol **191** (29 mg, 31%) als farblose Flüssigkeit, die langsam zu einem weißen Feststoff kristallisierte.

Smp.: 42–44°C (CDCl_3).

$R_f = 0.43$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.86$ (s, 3H, SiCH_3), 7.26 (m, 1H, 4'-H), 7.36 (m, 2H, *m*-CH- C_6H_5), 7.42 (tt, $^3J_{p\text{-CH}, m\text{-CH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{p\text{-CH}, o\text{-CH}} = 1.6$ Hz, 1H, *p*-CH- C_6H_5), 7.47 (ddd, $^3J_{5\text{-H}, 4'\text{-H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{5\text{-H}, 6'\text{-H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{5\text{-H}, 3'\text{-H}} = 1.3$ Hz, 1H, 5'-H), 7.55–7.60 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.63–7.66 (m, 3H, 3'-H, *o*-CH- C_6H_5), 7.76 (d, $^3J_{11\text{-H}, 12\text{-H}} = 8.4$ Hz, 1H, 11-H), 7.86 (d, $^3J_{12\text{-H}, 11\text{-H}} = 8.5$ Hz, 1H, 12-H), 7.97–7.99 (m, 1H, 9-H), 8.33 (d, $^3J_{6'\text{-H}, 5'\text{-H}} = 7.8$ Hz, 1H, 6'-H), 8.97 (m, 1H, 6-H).

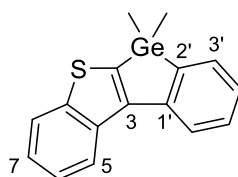
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -4.6$ (s, SiCH_3), 121.4 (s, C-12), 123.9 (s, C-6'), 124.9 (s, C-7), 125.5 (s, C-8), 126.3, 126.3 (2s, 2C, C-6, C-11), 126.4 (s, C-4'), 128.4 (s, 2C, *m*-CH- C_6H_5), 128.7 (s, C-9), 129.7 (s, C-5), 130.0 (s, C-5'), 130.4 (s, *p*-CH- C_6H_5), 132.1, 132.4 (2s, 2C, C-4, C-10), 133.6 (s, *i*-C- C_6H_5), 133.7 (s, C-3'), 134.7 (s, 2C, *o*-CH- C_6H_5), 139.6 (s, C-2), 140.8 (s, C-2'), 147.0 (s, C-1'), 147.8 (s, C-13), 153.2 (s, C-3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -9.6$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3046 (w), 2997 (w), 2955 (w), 2850 (w), 2083 (w), 1582 (m), 1543 (w), 1505 (w), 1427 (m), 1385 (w), 1299 (m), 1247 (m), 1151 (w), 1111 (m), 1091 (m), 1051 (m), 914 (w), 795 (m), 760 (m), 726 (s), 693 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{SSi}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	379.0971
	gef.	379.0970

3.7.2.14 6,6-Dimethyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]germolo[3,2-*d*]thiophen (**192**)



192

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{GeS}$

$M = 310.98 \text{ g/mol}$

In Anlehnung an AAV 11 wurde das *o*-Brombenzolderivat **153** (73 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) in einem 10-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in Et_2O (1 mL) gelöst. Bei Raumtemperatur wurde *n*BuLi (2.6M in Hexanfraktion, 0.21 mL, 0.53 mmol, 2.1 Äquiv.) zugegeben und die erhaltene Mischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Dichlordimethylgerman (37 μL , 0.33 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O (5 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 10 \text{ mL}$) extrahiert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes durch Filtration über Celite® und Kieselgel mit Cyclohexan als Eluent und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das Benzothiophenogermol **192** (80 mg, >99%) als gelbliches Öl.

$R_f = 0.38$ (Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.70 (s, 6H, GeCH_3), 7.27 (ddd, $^3J_{4'-\text{H},3'-\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J_{4'-\text{H},5'-\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{4'-\text{H},6'-\text{H}} = 0.9 \text{ Hz}$, 1H, 4'-H), 7.36 (ddd, $^3J_{7-\text{H},8-\text{H}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J_{7-\text{H},6-\text{H}} = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J_{7-\text{H},5-\text{H}} = 1.1 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 7.45–7.49 (m, 2H, 6-H, 5'-H), 7.60 (dd, $^3J_{3'-\text{H},4'-\text{H}} = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J_{3'-\text{H},5'-\text{H}} = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, 3'-H), 7.94 (d, $^3J_{8-\text{H},7-\text{H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 8.19 (d, $^3J_{6'-\text{H},5'-\text{H}} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, 6'-H), 8.46 (d, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, 5-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -2.1$ (s, 2C, GeCH_3), 122.0 (s, C-6'), 122.7 (s, C-5), 123.4 (s, C-8), 123.9 (s, C-7), 124.6 (s, C-6), 126.1 (s, C-4'), 129.6 (s, C-5'), 132.8 (s, C-3'), 136.1 (s, C-4), 142.8 (s, C-2), 144.1 (s, C-2'), 144.7 (s, C-1'), 146.8 (s, C-3), 148.3 (s, C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3050$ (w), 2903 (w), 2105 (w), 1580 (m), 1457 (m), 1395 (w), 1341 (m), 1236 (w), 1155 (w), 1072 (m), 1029 (m), 935 (w), 915 (w), 837 (m), 801 (m), 767 (s), 724 (s).

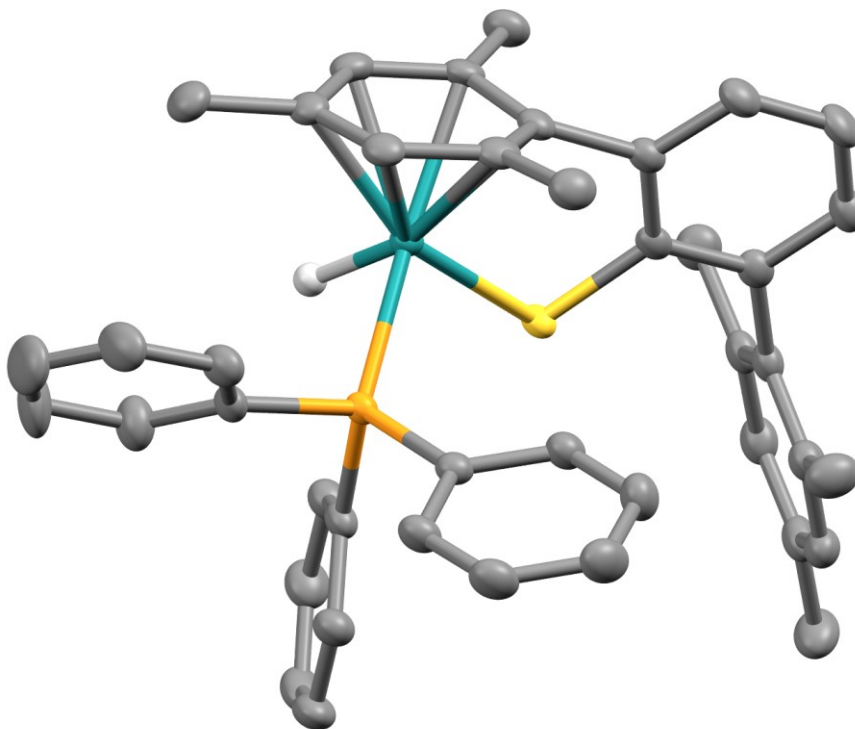
HRMS (EI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{GeS}^{++}$ $[\text{M}]^{++}$:	ber.	312.0023
	gef.	312.0026

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[194]

ANHANG

A1 KRISTALLSTRUKTURDATEN

A1.1 Rutheniumhydridkomplex 71c



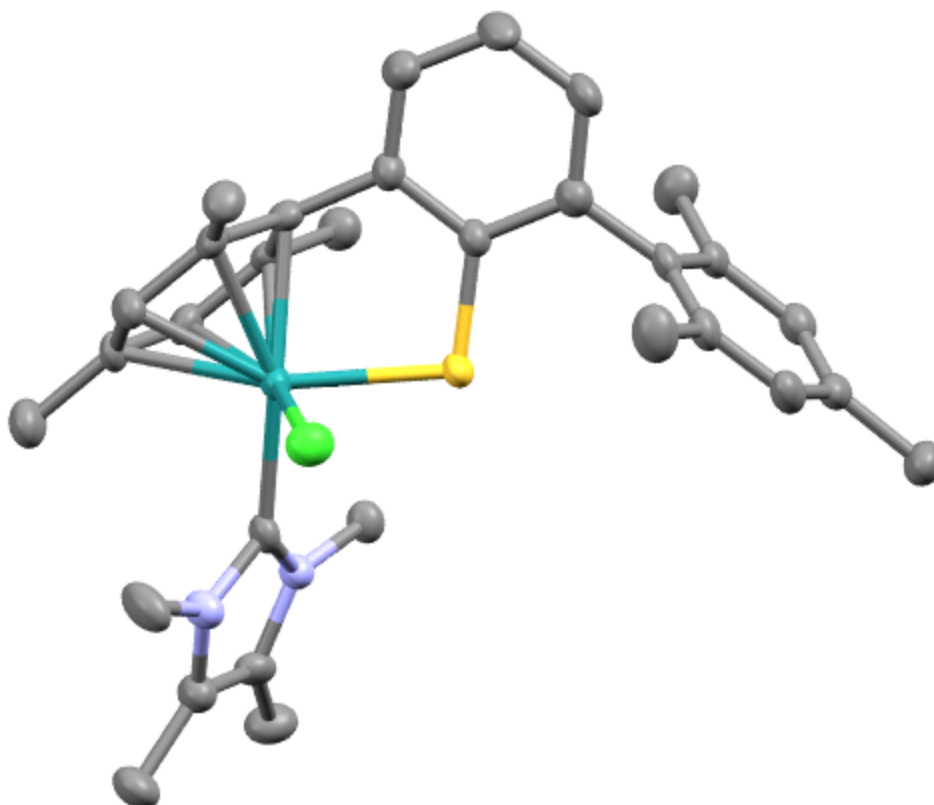
71c

Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1580640
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₁ PRuS (71c)
Formula weight	709.85 g/mol
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 11.02946(9) Å α = 90° b = 21.83117(18) Å β = 102.3356(8)° c = 14.57420(12) Å γ = 90°
Volume	3428.25(5) Å ³
Z	4

Density (calculated)	1.375 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.918 mm ⁻¹
F(000)	1472
Crystal size	0.20 × 0.19 × 0.09 mm ³
Θ range for data collection	3.71 to 67.50°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	13949
Independent reflections	6182 [R(int) = 0.0196]
Completeness to Θ = 67.50°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6659 and 0.4396
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6182 / 0 / 414
Goodness-of-fit on F ²	1.090
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0622
R indices (all data)	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0710
Largest diff. peak and hole	0.513 and -0.606 e.Å ⁻³

A1.2 Rutheniumchloridkomplex 70e



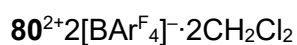
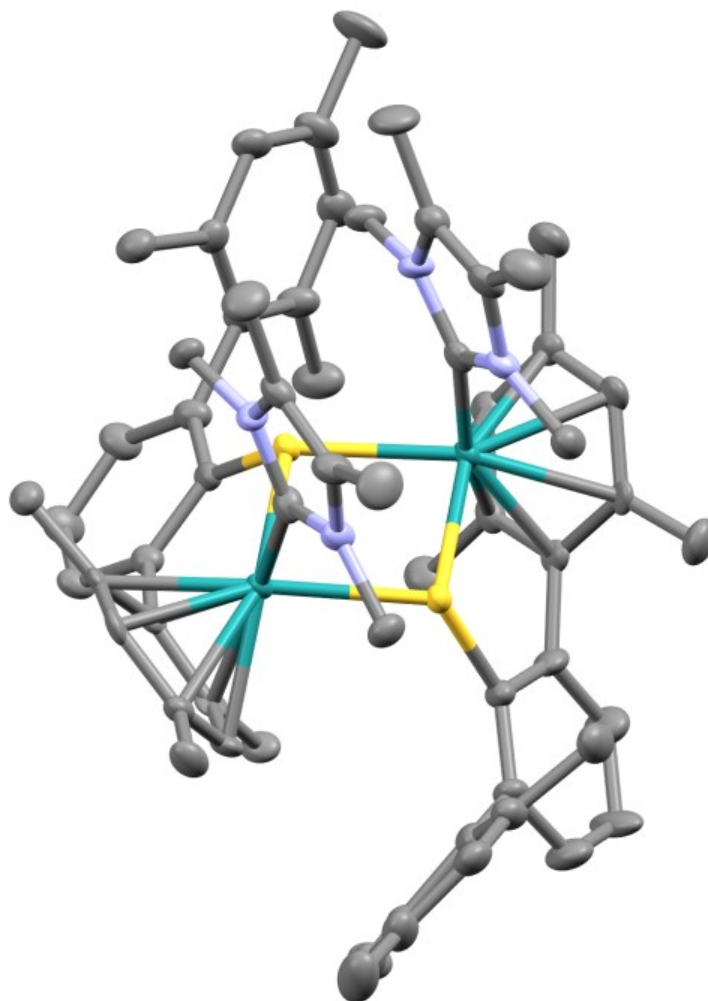
70e

Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1448587
Empirical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{RuS}$ (70e)
Formula weight	606.21 g/mol
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	$a = 7.49867(19)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 23.3134(5)$ Å $\beta = 93.545(2)^\circ$ $c = 16.1586(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2819.43(11)$ Å ³
Z	4

Density (calculated)	1.428 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.224 mm ⁻¹
F(000)	1256
Crystal size	0.31 × 0.03 × 0.02 mm ³
Θ range for data collection	3.33 to 67.49°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -27 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	10426
Independent reflections	5063 [R(int) = 0.0643]
Completeness to Θ = 67.49°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8856 and 0.2485
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5063 / 0 / 335
Goodness-of-fit on F ²	1.009
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0929
R indices (all data)	R1 = 0.0756, wR2 = 0.1073
Largest diff. peak and hole	0.693 and -0.834 e.Å ³

A1.3 Ruthenium-NHC-Komplex $80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$

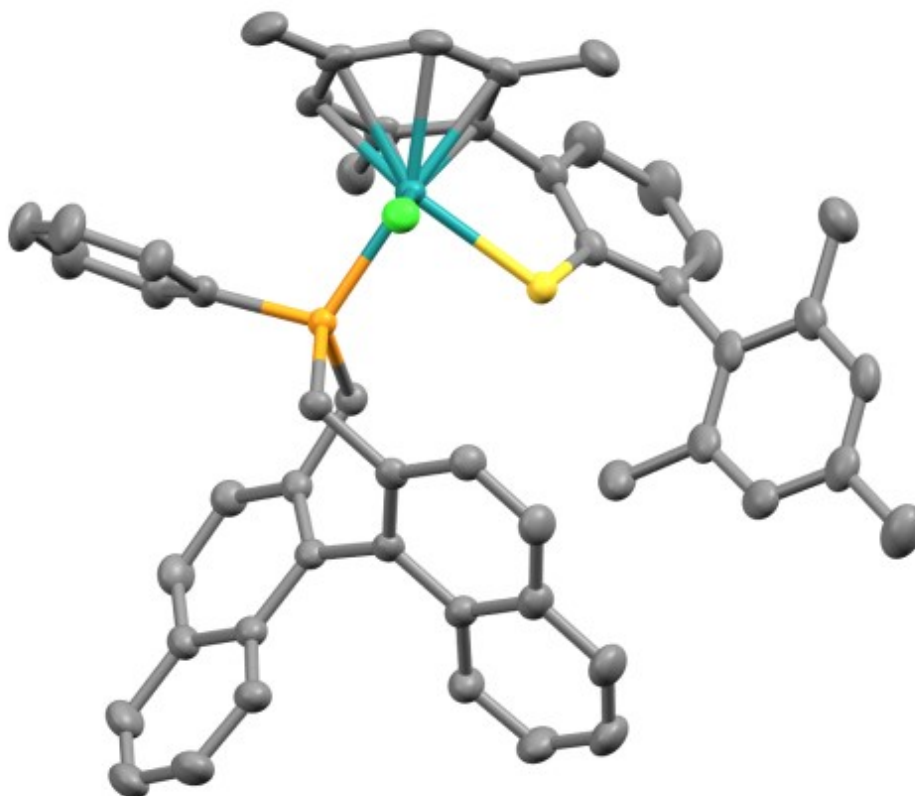


Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenanionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1448586
Empirical formula	$\text{C}_{128}\text{H}_{102}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{F}_{48}\text{N}_4\text{Ru}_2\text{S}_2$ $(80^{2+}2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^- \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Formula weight	3037.82 g/mol
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	$a = 24.3853(3)$ Å

	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.0918(2) \text{ \AA}$
	$\beta = 102.9546(13)^\circ$
	$c = 33.0002(4) \text{ \AA}$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$12619.8(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.599 Mg/m^3
Absorption coefficient	4.125 mm^{-1}
F(000)	6112
Crystal size	$0.26 \times 0.08 \times 0.07 \text{ mm}^3$
Θ range for data collection	2.55 to 67.50°
Index ranges	$-29 \leq h \leq 20$, $-19 \leq k \leq 17$, $-39 \leq l \leq 34$
Reflections collected	51689
Independent reflections	22713 [$R(\text{int}) = 0.0651$]
Completeness to $\Theta = 67.50^\circ$	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7611 and 0.4135
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	22713 / 0 / 1785
Goodness-of-fit on F^2	1.085
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1032$, $wR2 = 0.2242$
R indices (all data)	$R1 = 0.1394$, $wR2 = 0.2494$
Largest diff. peak and hole	3.149 and $-2.250 \text{ e.\AA}^{-3}$

A1.4 Rutheniumchloridkomplex ($S_a,^{Ru}R$)-70g

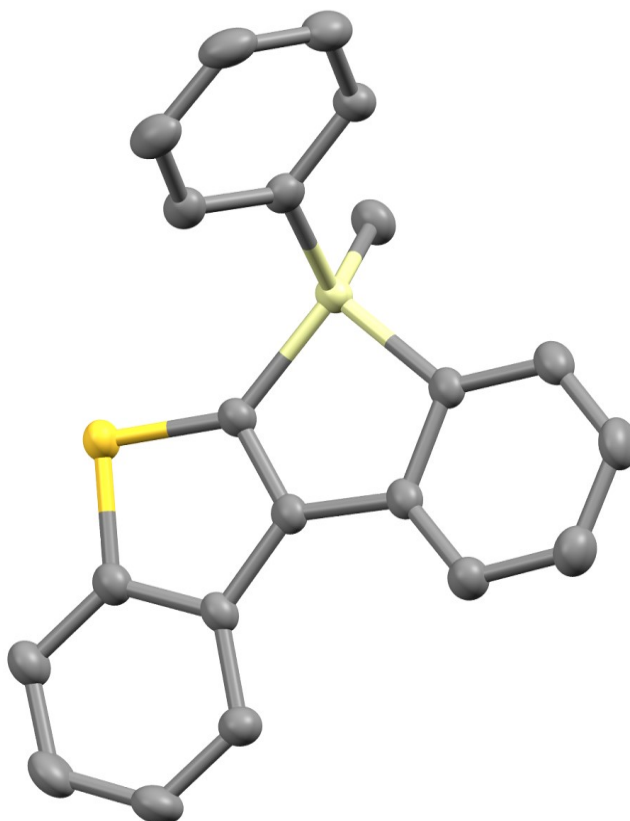


($S_a,^{Ru}R$)-70g

Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1521692
Identification code	cu-1463
Empirical formula	$C_{64}H_{70}ClPRuS$ (70g ·2C ₆ H ₁₂)
Formula weight	1038.75 g/mol
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	$a = 16.63401(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.02047(6)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 18.94559(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$

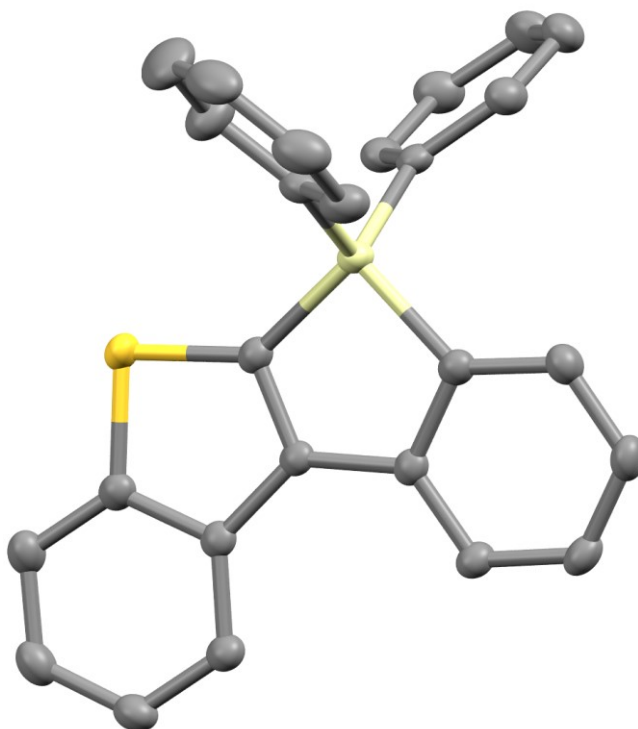
Volume	5363.85(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.286 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.758 mm ⁻¹
F(000)	2184
Crystal size	0.18 × 0.13 × 0.12 mm ³
Θ range for data collection	3.49 to 67.50°.
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	37171
Independent reflections	9670 [R(int) = 0.0196]
Completeness to Θ = 67.50°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6613 and 0.5511
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9670 / 162 / 673
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0183, wR2 = 0.0482
R indices (all data)	R1 = 0.0187, wR2 = 0.0485
Absolute structure parameter	-0.012(3)
Largest diff. peak and hole	0.317 and -0.295 e.Å ⁻³

A1.5 6-Methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (155)**155**

Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1567746
Identification code	cu-2403
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₆ SSi (155)
Formula weight	328.49 g/mol
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	$a = 10.6917(4) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.5181(4) \text{ Å}$ $\beta = 98.626(3)^\circ$ $c = 13.7816(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1677.98(10) Å ³

Z	4
Density (calculated)	1.300 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.345 mm ⁻¹
F(000)	688
Crystal size	0.26 × 0.21 × 0.05 mm ³
Θ range for data collection	4.18 to 67.50°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	5961
Independent reflections	3024 [R(int) = 0.0277]
Completeness to Θ = 67.50°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8998 and 0.5764
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3024 / 0 / 209
Goodness-of-fit on F ²	1.127
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1483
R indices (all data)	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1542
Largest diff. peak and hole	0.380 and -0.464 e.Å ⁻³

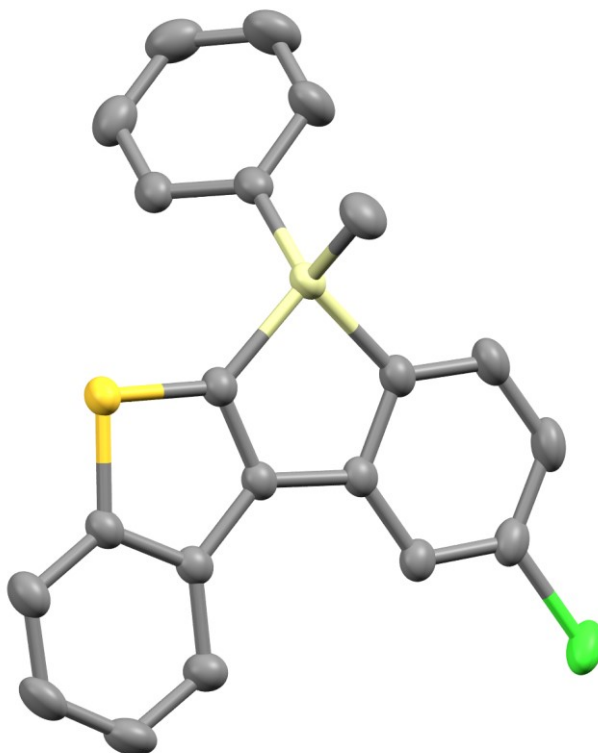
A1.6 6,6-Diphenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (181)**181**

Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1567747
Identification code	cu-2405
Empirical formula	C ₂₆ H ₁₈ SSi (181)
Formula weight	390.55 g/mol
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	$a = 13.64226(18) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.77178(14) \text{ Å}$ $\beta = 91.0780(11)^\circ$ $c = 12.31387(14) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1977.18(4) Å ³
Z	4

Density (calculated)	1.312 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.082 mm ⁻¹
F(000)	816
Crystal size	0.24 × 0.11 × 0.09 mm ³
Θ range for data collection	3.24 to 67.49°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	7172
Independent reflections	3562 [R(int) = 0.0165]
Completeness to Θ = 67.49°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8316 and 0.6328
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3562 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0780
R indices (all data)	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0795
Largest diff. peak and hole	0.281 and -0.267 e.Å ⁻³

A1.7 9-Chlor-6-methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (187)



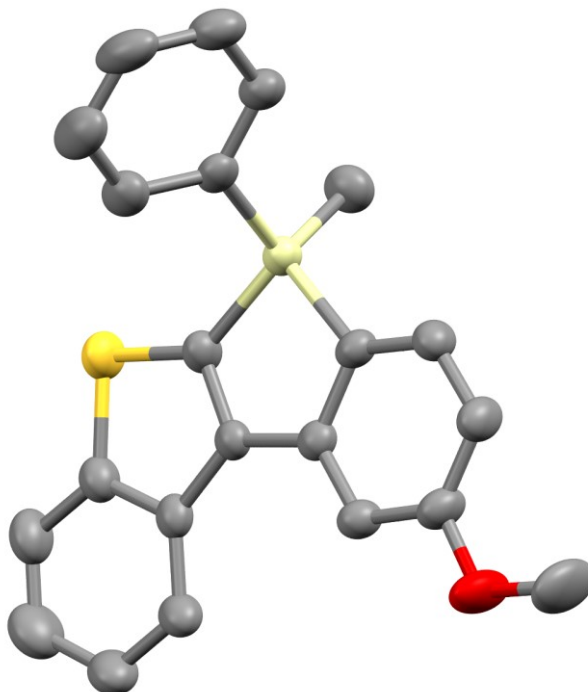
187

Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1567748
Identification code	cu-2443
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₅ ClSSi (187)
Formula weight	362.93 g/mol
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 10.3011(2) Å α = 90° b = 10.5339(2) Å β = 93.1297(17)° c = 16.4736(3) Å γ = 90°
Volume	1784.89(6) Å ³

Z	4
Density (calculated)	1.351 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.603 mm ⁻¹
F(000)	752
Crystal size	0.16 × 0.11 × 0.07 mm ³
Θ range for data collection	4.30 to 67.49°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	6453
Independent reflections	3202 [R(int) = 0.0159]
Completeness to Θ = 67.49°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7814 and 0.5946
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3202 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0809
R indices (all data)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0835
Largest diff. peak and hole	0.363 and -0.250 e.Å ⁻³

A1.8 9-Methoxy-6-methyl-6-phenyl-6*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]silolo[3,2-*d*]thiophen (188)



188

Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1567749
Identification code	cu-2456
Empirical formula	C ₂₂ H ₁₈ OSSi (188)
Formula weight	358.51 g/mol
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	$a = 8.47235(14)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.9983(3)$ Å $\beta = 109.3039(19)^\circ$ $c = 10.9774(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1843.13(5) Å ³
Z	4

Density (calculated)	1.292 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.221 mm ⁻¹
F(000)	752
Crystal size	0.30 × 0.27 × 0.17 mm ³
Θ range for data collection	4.21 to 67.47°.
Index ranges	−10 ≤ h ≤ 7, −25 ≤ k ≤ 25, −13 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	11785
Independent reflections	3314 [R(int) = 0.0180]
Completeness to Θ = 67.47°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7080 and 0.5555
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3314 / 279 / 382
Goodness-of-fit on F ²	1.077
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0863
R indices (all data)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0876
Largest diff. peak and hole	0.213 and −0.230 e.Å ⁻³

A2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Δ	Rückflusstemperatur
Å	Ångström
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Al	Aluminylgruppe
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Äquiv.	Äquivalente
B	Borylgruppe
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bn	Benzyl
br	breit
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
cod	Cyclooctadien
COSY	Korrelationsspektroskopie
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
Cys	Cystein
d	Dublett oder Tage
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatografie
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid

DIPEA	Diisopropylethylamin
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
d.r.	Diastereomerenverhältnis
ee	Enantiomerenüberschuss
EI	elektronische Ionisation
ESI	electron spray ionization
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
Et	Ethyl
EXSY	exchange spectroscopy
Fa.	Firma
FLP	frustriertes LEWIS-Paar
g	Gramm
gef.	gefunden
GC	Gaschromatografie
h	Stunde
HAT	hydrogen atom transfer
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hrsg.	Herausgeber
HSQC	heteronuclear single quantum coherence spectroscopy
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
<i>i</i>	iso
J	Kopplungskonstante

K	Kelvin
kat.	katalytisch
Kat	Katalysator
L	Ligand
LB	LEWIS-Base
Lit.	Literatur
M	Molekülmasse, Metall
M	molar
m	Multiplett
m _c	zentrosymmetrisches Multiplett
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
Mol-%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie oder Molekularsieb
n	normal
n.b.	nicht bestimmt
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz
NOESY	nuclear OVERHAUSER effect spectroscopy
Ph	Phenyl
pin	Pinakolato
ppm	parts per million
Pr	Propyl
Py	Pyridin
q	Quartett
quant.	quantitativ

R	organischer Rest oder wie definiert
R_f	Retardierungsfaktor
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Seite oder Substrat
SET	single electron transfer
<i>Si</i>	Silylgruppe
sept	Septett
Sdmp	2,6-Dimesitylphenylthiolat
Smp.	Schmelzpunkt
S_N2	nukleophile Substitution zweiter Ordnung
t	Triplett
<i>t</i>	tertiär
t_R	Retentionszeit
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Tf	Trifluormethansulfonyl
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TOCSY	Total Correlation Spectroscopy
Tol	Toluy
TON	turnover number
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
UV	Ultraviolett
vs.	versus
wässr.	wässrig
WCA	schwach koordinierendes Anion

A3 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [2] A. E. Allen, D. W. C. MacMillan, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 633–658.
- [3] Als Beispiel dienen chirale Harnstoffderivate in enantioselektiven POVAROV-Reaktionen: a) H. Xu, S. J. Zuend, M. G. Woll, Y. Tao, E. N. Jacobsen, *Science* **2010**, 327, 986. Weitere ausgewählte Beispiele: b) M. Rubina, M. Conley, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5818–5827; c) Y. Shi, S. M. Peterson, W. W. Haberaecker III, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2168–2169.
- [4] Ausgewählte Übersichten: a) D. E. Fogg, E. N. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2365–2375; b) *Domino Reactions* (Hrsg.: L. F. Tietze), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**; c) S. Afewerki, A. Córdova, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 13512–13579.
- [5] Für ausgewählte Zusammenfassungen der bifunktionellen Katalyse siehe: a) M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1117–1127; b) *Bifunctional Molecular Catalysis* (Hrsg.: T. Ikariya, M. Shibasaki), Springer, Heidelberg, **2011**.
- [6] LEWIS-Säure/LEWIS-Base: a) M. Kanai, N. Kato, E. Ichikawa, M. Shibasaki, *Synlett* **2005**, 1491–1508; b) D. H. Paull, C. J. Abraham, M. T. Scerba, E. Alden-Danforth, T. Lectka, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 655–663. LEWIS-Säure/BRØNSTED-Base: c) M. Shibasaki, N. Kumagai in *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 1–34.
- [7] Ausgewählte Übersichten zu frustrierten LEWIS-Paaren und deren Anwendung: a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018–10032; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6400–6441.
- [8] Wasserstoffbrückenbindungen finden sich sowohl in der doppelten Aktivierung als auch als Teil der bifunktionellen Katalyse wieder: a) M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1150–1573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1520–1543; b) A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5713–5743.
- [9] P. Li, H. Yamamoto in *Bifunctional Molecular Catalysis* (Hrsg.: T. Ikariya, M. Shibasaki), Springer, Heidelberg, **2011**, S. 161–183.
- [10] Aktuelle Zusammenfassungen zur Metall–Ligand-Kooperativität: a) H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1838–1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1814–1818; b) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 12406–12445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12236–12273; c) M. Trincado, H. Grützmacher in *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 67–110.

- [11] Hierbei wird die Überlagerung von unterschiedlichen Feldern der bifunktionellen Katalyse deutlich: Oftmals beinhaltet Metall–Ligand-Kooperativität ein LEWIS-acides Metallzentrum in Zusammenarbeit mit einem LEWIS-basischen Liganden, was damit der FLP-Reaktivität gleichkommt.
- [12] Als Beispiel für kooperative H–H-Aktivierung an sauerstoffhaltigen Liganden außerhalb der ersten Koordinationssphäre kann SHVOs Katalysator genannt werden: B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312.
- [13] Die dafür verwendeten Komplexe mit kohlenstoff- und borhaltigen Liganden sollen hier nicht im Einzelnen genannt werden. Für eine Zusammenfassung sei auf Lit. 10b verwiesen.
- [14] a) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 355–356; b) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682–684; c) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2803–2812.
- [15] Die im Folgenden gezeigten Metallkomplexe erheben nicht den Anspruch auf Vollständigkeit, sondern sollen als Beispiele für die Fortschritte im Feld der (asymmetrischen) Hydrierungen von C=X-Bindungen dienen. Eine Zusammenfassung zur Anwendung der Metall–Amin-Grundstruktur: K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6780–6785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6622–6627.
- [16] Für Zusammenfassungen siehe: a) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102; b) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40–75; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73; c) R. Noyori, M. Koizumi, D. Ishii, T. Ohkuma, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 227–232; d) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108–2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022; e) R. Noyori, M. Kitamura, T. Ohkuma, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5356–5362; f) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393–406; g) M. Ito, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2007**, 5134–5142. Siehe auch Lit. 10.
- [17] M. Tokunaga, Dissertation, Nagoya University, **1995**.
- [18] H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1998**, *117*, 1792–1796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703–1707.
- [19] T. Ohkuma, M. Koizumi, K. Muñiz, G. Hilt, C. Kabuto, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6508–6509.
- [20] a) K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, *19*, 2655–2657; b) K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2001**, *20*, 1047–1049.

- [21] a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563; b) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521–1522; c) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917; d) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S.-i. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233–234.
- [22] P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6477–6481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318–6323.
- [23] T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Zimmer-De Iuliis, D. Song, R. H. Morris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5940–5949.
- [24] a) A. A. Mikhailine, M. I. Maishan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12266–12280; b) W. Zuo, A. J. Lough, Y. F. Li, R. H. Morris, *Science* **2013**, *342*, 1080–1083; c) P. E. Sues, K. Z. Demmans, R. H. Morris, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 7650–7667. Eine Übersicht bietet: d) R. H. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1494–1502. Sowohl **8** als auch (S_a,S,S)-**4** und (S,S)-**9**⁺[BPh₄]⁺ sind beschrieben in: e) R. H. Morris, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2644–2658.
- [25] Für eine Übersicht zum Mechanismus rutheniumkatalysierter Hydrierungen und Transferhydrierungen siehe: a) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237. Mechanistische Vorschläge zur asymmetrischen Hydrierung nach NOYORI: b) M. Kitamura, H. Nakatsuka, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 842–846. Unter anderem ist auch die Wirkungsweise der Komplexe (S_a,S,S)-**4** und (S_a,S,S)-**5** mechanistisch untersucht worden: c) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503 und Lit. 19. Auf die verwandte Transferhydrierung wird an dieser Stelle nicht detailliert eingegangen. Für Zusammenfassungen siehe: d) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944; e) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248.
- [26] Mit einem Ruthenium(II)-Alkoholatkomplex wurde ein weiteres Intermediat vorgeschlagen: a) R. J. Hamilton, C. G. Leong, G. Bigam, M. Miskolzie, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4152–4153; b) R. J. Hamilton, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13700–13701; c) R. J. Hamilton, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11979–11987; d) S. Takebayashi, N. Dabral, M. Miskolzie, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9666–9669.
- [27] 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, B. L. Scott, J. C. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1245–1260; d) P. A. Dub, J. C. Gordon, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6635–6655.

- [28] Die kooperative Aktivierung von Diwasserstoff gelang beispielsweise auch mit einer Vielzahl von Metallkomplexen, die mit PNP-Pincer-Liganden ausgestattet sind. Für eine Übersicht siehe Lit. 10b.
- [29] Zusammenfassungen zur Struktur und Funktionsweise verschiedener Hydrogenasen: a) P. M. Vignais, B. Billoud, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4206–4272; b) J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y. Nicolet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4273–4303.
- [30] a) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4617–4618; b) C. Bianchini, A. Meli, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4268–4271; c) A. Ienco, M. J. Calhorda, J. Reinhold, F. Reineri, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Vizza, C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11954–11965.
- [31] 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.
- [32] D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2071–2080.
- [33] D. Sellmann, F. Geipel, M. Moll, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 570–572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 561–563.
- [34] G. Zampella, M. Bruschi, P. Fantucci, L. De Gioia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13180–13189.
- [35] R. C. Linck, R. J. Pafford, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8856–8857.
- [36] H. Kato, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1494–1499.
- [37] Für einen ähnlichen Molybdänkomplex resultierte die Aktivierung von Diwasserstoff in der Bildung zweier Thiolliganden, sodass keine Metall–Ligand-Kooperativität vorliegt: C. J. Casewit, D. E. Coons, L. L. Wright, W. K. Miller, M. R. DuBois, *Organometallics* **1986**, *5*, 951–955.
- [38] D. Sellmann, R. Prakash, F. W. Heinemann, M. Moll, M. Klimowicz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1913–1916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1877–1880.
- [39] Y. Ohki, M. Sakamoto, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11610–11611.
- [40] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Kesenheimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1625–1635.
- [41] J. Tao, S. Li, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 857–863.
- [42] M. Sakamoto, Y. Ohki, G. Kehr, G. Erker, K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2820–2824.

- [43] A. Lefranc, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10009–10016.
- [44] a) Y. Misumi, H. Seino, Y. Mizobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14636–14637; b) H. Seino, Y. Misumi, Y. Hojo, Y. Mizobe, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3072–3082.
- [45] H. Zhang, X. Zhao, D. Chen, *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115*, 1–5.
- [46] Q. Jiang, Z. Wang, Y. Li, H. Yan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5880–5882.
- [47] F. Olechnowicz, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, R. F. Jordan, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9922–9930.
- [48] Für eine allgemeine Übersicht zur Reaktion von Hydrosilanen mit Übergangsmetallen siehe: J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435.
- [49] A. W. Kaplan, J. L. Polse, G. E. Ball, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11649–11662.
- [50] P. J. Tiong, A. Nova, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3147–3149.
- [51] 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.
- [52] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831–12841.
- [53] a) M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3234–3235; b) B. A. MacKay, R. F. Munha, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9472–9483.
- [54] J. Zhou, J. Chu, Y. Zhang, G. Yang, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4337–4340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4243–4246.
- [55] Für eine Zusammenfassung zu Molybdän- und Rheniumoxokomplexen siehe: S. C. A. Sousa, I. Cabrita, A. C. Fernandes, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5641–5653.
- [56] a) J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4056–4057; b) K. A. Nolin, J. R. Krumper, M. D. Pluth, R. G. Bergman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14684–14696.
- [57] Quantenchemische Betrachtungen stellen inzwischen das Auftreten von Kooperativität bei Verwendung von Rhenium(V)-Oxokomplexen in Frage: a) L. Huang, W. Wang, X. Wei, H. Wei, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3789–3799. Ähnlich verhält es sich mit Molybdänkomplexen: b) X. Ning, J. Wang, H. Wei, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4167–4178.
- [58] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2359–2361.
- [59] K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394–16406.

- [60] 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.
- [61] LEWIS-Base-Aktivierung von LEWIS-Säuren, darunter auch die von Hydrosilanen: a) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 1727–1747.
- [62] Eine aktuelle Zusammenfassung der elektrophilen Aktivierung von Hydrosilanen und deren Anwendung in der Katalyse: M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2298–2335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260–2294.
- [63] Grundlegende Arbeiten zu schwefelstabilisierten Silyliumionen: a) G. K. S. Prakash, C. Bae, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7646–7649. Schwefelstabilisierte Silyliumionen in DIELS–ALDER-Reaktionen: b) V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 3618–3628; c) V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3358–3373; d) P. Shaykhutdinova, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, *35*, 2768–2771. Synthese über die Cyclohexadienyl-abgangsgruppenstrategie: e) A. Simonneau, T. Biberger, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3927–3929.
- [64] Für eine Zusammenfassung der Anwendung verschiedener Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe $23^+[\text{BARF}_4]^-$ siehe: L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1258–1269.
- [65] H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315.
- [66] Für eine Übersicht zur C–H-Silylierung siehe: C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975.
- [67] Zur Bildung des regioisomeren Produkts wird Kalium-*tert*-butanolat als Katalysator eingesetzt: A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, *518*, 80–84.
- [68] Für eine Zusammenfassung elektrophiler aromatischer Substitutionen mit Siliciumelektrophilen siehe: S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 52–59; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 52–59.
- [69] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506–1508.
- [70] L. Omann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10414–10418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10276–10279.
- [71] L. Omann, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 767–776.
- [72] J. Hermeke, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9250–9254.

- [73] C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2842–2845.
- [74] Eine umfassende Übersicht inklusive stöchiometrischer Methoden zur Dearomatisierung von Pyridinen liefert: S. Park, S. Chang, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7828–7847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7720–7738.
- [75] Übersichtsartikel zu Dihydropyridinen: a) U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 1–42; b) D. M. Stout, A. I. Meyers, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 223–243; c) R. Lavilla, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1141–1156.
- [76] C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10260–10263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10076–10079.
- [77] Hydrosilylierung von Pyridinen mit Palladiumkatalysatoren, die zu Mischungen aus 1,2- und 1,4-isomeren Produkten führte: N. C. Cook, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3396–3403.
- [78] Für eine Arbeit zur 1,2-Reduktion, allerdings mit einem über oxidative Addition an einen Iridiumkomplex verlaufenden Mechanismus siehe: J. Jeong, S. Park, S. Chang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5362–5370.
- [79] Überreduktion unter Verwendung von Titankatalysatoren: L. Hao, J. F. Harrod, A.-M. Lebus, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H.-G. Woo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3314–3318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3126–3129; b) J. F. Harrod, R. Shu, H.-G. Woo, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1075–1085.
- [80] Eine alternative elektrophile Silylierung unter Verwendung von Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) lieferte in der Regel Überreduktion. Nach Art des Hydrosilans und der Reaktionsbedingungen kann sowohl die Bildung von Tetrahydropyridinen bzw. -chinolinen als auch von vollständig reduzierten Piperidinen erreicht werden: a) N. Gandhamsetty, S. Joung, S.-W. Park, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16780–16783; b) N. Gandhamsetty, S. Park, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15176–15184. Unter Kopplung von Hydrosilylierung und Transferhydrierung lassen sich ebenfalls Piperidine bilden: c) Z.-Y. Liu, Z.-H. Wen, X.-C. Wang, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5911–5914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5817–5820.
- [81] Kürzlich erschien eine Arbeit zur 1,4-selektiven Hydrosilylierung mit einem Zirkonium(III)-enthaltenden metallorganischen Gerüst: P. Ji, X. Feng, S. S. Veroneau, Y. Song, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15600–15603.
- [82] a) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387; b) S.-H. Lee, D. V. Gutsulyak, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2013**, *32*, 4457–4464.

- [83] S. Wübbolt, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 16103–16106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15876–15879.
- [84] Eine ähnliche C3-Silylierung, allerdings gekoppelt mit Reduktion, wurde von CHANG beschrieben. Siehe Lit. 80b.
- [85] T. T. Metsänen, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 543–546.
- [86] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1248–1251.
- [87] S. Wübbolt, M. Oestreich, *Synlett* **2017**, *28*, 2411–2414.
- [88] T. Stahl, K. Mütter, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981.
- [89] F. Forster, T. T. Metsänen, E. Irran, P. Hrobárik, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16334–16342.
- [90] F. Forster, V. M. Rendón López, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1259–1262.
- [91] Für die Synthese eines axial chiralen, schwach koordinierenden Borates siehe: a) P. Pommerening, J. Mohr, J. Friebe, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2312–2316; b) C. K. De, R. Mitra, B. List, *Synlett* **2017**, *28*, 2435–2438. Die Verwendung als Gegenanion zum kationischen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex: c) P. Pommerening, geplante Dissertation, Technische Universität Berlin, **2019**.
- [92] Synthese und Anwendung eines axial chiralen Thiolatliganden für kationische Ruthenium(II)-komplexe: S. Wübbolt, M. S. Maji, E. Irran, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6213–6219.
- [93] Auf die Auswahl der Liganden wird in den entsprechenden Kapiteln genauer eingegangen.
- [94] S. Bähr, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5613–5622.
- [95] Übersichtsartikel zu NAD(P)H und Modellverbindungen: a) Y. Murakami, J.-i. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 721–758; b) A. McSkimming, S. B. Colbran, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5439–5488; c) C. E. Paul, I. W. C. E. Arends, F. Hollmann, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 788–797; d) T. Quinto, V. Köhler, T. R. Ward, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 321–331.
- [96] C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498–2518.
- [97] Das erste Beispiel einer metallkatalysierten Regenerierung von NADH wurde von WHITESIDES beschrieben: O. Abril, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1552–1554.
- [98] Rhodium(III)-katalysierte NAD(P)H-Bildung aus Formiat: R. Ruppert, S. Herrmann, E. Steckhan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1150–1151.
- [99] a) H. C. Lo, O. Buriez, J. B. Kerr, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1524–1527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1429–1432; b) S. Ogo, O. Buriez, J. B. Kerr, R. H.

- Fish, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *589*, 66–74; c) H. C. Lo, C. Leiva, O. Buriez, J. B. Kerr, M. M. Olmstead, R. H. Fish, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6705–6716.
- [100] Ausgewählte Beispiele für Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexe: a) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, E. Dietz, M. Frede, E. Spika, *Organometallics* **1991**, *10*, 1568–1577; b) Y. Maenaka, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9417–9427. NAD⁺-Modellverbindungen in Verbindung mit Ruthenium(II)-Komplexen: c) R. T. Hembre, S. McQueen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2141–2142; d) Y. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, A. F. A. Peacock, P. J. Sadler, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 483–488; e) K. Koga, Y. Matsubara, T. Kosaka, K. Koike, T. Morimoto, O. Ishitani, *Organometallics* **2015**, *34*, 5530–5539 und darin zitierte Literatur. Ein Beispiel eines Rhenium(I)-Komplexes: f) A. Kobayashi, H. Konno, K. Sakamoto, A. Sekine, Y. Ohashi, M. Iida, O. Ishitani, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4219–4226. Rhodium(III)-, Iridium(III)-, und Ruthenium(II)-Komplexe mit Phenanthrolinliganden: g) J. Canivet, G. Süß-Fink, P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4736–4742.
- [101] F. Zhang, J. Jia, S. Dong, W. Wang, C.-H. Tung, *Organometallics* **2016**, *35*, 1151–1159.
- [102] Y. Matsubara, T. Kosaka, K. Koga, A. Nagasawa, A. Kobayashi, H. Konno, C. Creutz, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organometallics* **2013**, *32*, 6162–6165.
- [103] In der photoinduzierten Oxidation von NADH-Modellverbindungen mit Ruthenium(II)-Komplexen konnten Radikale abgefangen werden: a) C. Pac, Y. Miyauchi, O. Ishitani, M. Ihama, M. Yasuda, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 26–34; b) O. Ishitani, S. Yanagida, S. Takamuku, C. Pac, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2790–2796.
- [104] a) H. Guan, M. Imura, M. P. Magee, J. R. Norton, K. E. Janak, *Organometallics* **2003**, *22*, 4084–4089; b) H. Guan, M. Imura, M. P. Magee, J. R. Norton, G. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7805–7814; c) H. Guan, S. A. Saddoughi, A. P. Shaw, J. R. Norton, *Organometallics* **2005**, *24*, 6358–6364. Unterschiedliche Ruthenium(II)-Hydride in Verbindung mit dem *N*-Acylpyridiniumion: d) A. P. Shaw, B. L. Ryland, M. J. Franklin, J. R. Norton, J. Y.-C. Chen, M. L. Hall, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9668–9674. Für Rhodium(III)- und Iridium(III)-Hydride siehe: e) Y. Hu, L. Li, A. P. Shaw, J. R. Norton, W. Sattler, Y. Rong, *Organometallics* **2012**, *31*, 5058–5064.
- [105] Eine umfassende Übersicht zu neuen Entwicklungen in der Chemie von Übergangsmetallradikalkationen veröffentlichten NORTON und Mitarbeiter: Y. Hu, A. P. Shaw, D. P. Estes, J. R. Norton, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8427–8462.
- [106] Eine kürzlich erschienene Studie zur verwandten Ketonhydrosilylierung unter Verwendung des Rutheniumkomplexes **59**⁺[X][–] weist ein Ruthenium(IV)-Silyldihydrid

- als eigentlichen Hydriddonor aus: J. Fuchs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8338–8342.
- [107] HEMBRE und Mitarbeiter interpretierten ihre Ergebnisse in der Reduktion des *N*-Methylacridiniumions mit einem Ruthenium(II)-Hydrid als ionischen Hydridtransfer in 4-Position. Siehe Lit. 100c.
- [108] T. Stahl, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2014**.
- [109] F. R. Lemke, L. Brammer, *Organometallics* **1995**, *14*, 3980–3987.
- [110] Im Gegensatz zu Salzen von $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$ sind solche des Anions $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ relativ schwer löslich. Das entstehende Kaliumsalz ist durch Filtration leicht zu entfernen.
- [111] Versuche zur Synthese der entsprechenden Ruthenium(II)-Thiolatkomplexe sind beschrieben in: T. T. Metsänen, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2016**.
- [112] LEMKE und BRAMMER beschrieben ein ähnliches Verhalten von Rutheniumhydridkomplexen in chlorierten Lösungsmitteln. Siehe Lit. 109.
- [113] a) P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 1531–1539; b) J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238.
- [114] a) A. Schäfer, M. Reißmann, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845–12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638; b) A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713–4722; c) K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579–16594; d) R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, *33*, 3223–3226.
- [115] LAMBERT und Mitarbeiter beobachteten eine Anzahl nicht identifizierbarer Produkte für **45b** und **45e**. Außerdem erhielten sie im Falle von **45d** nur eine siliciumhaltige Verbindung: J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443. MÜLLER und Mitarbeiter erhielten ebenfalls nur eine siliciumhaltige Verbindung im Falle von **45d**, siehe Lit. 114a,b.
- [116] Die Darstellung von **73c**⁺ wurde bereits beschrieben, siehe Lit. 82a.
- [117] LAMBERT und Mitarbeiter beschrieben ein ähnliches Verhalten von stabilisierenden Lösungsmitteln: J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918 und Lit. 115. Damit wird eine Unterscheidung von **55** und *N*-Silylpyridiniumion **73**⁺ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in NMR-Spektren nahezu unmöglich. Diese Verbindungen werden daher in den folgenden Experimenten gegebenenfalls als Mischung angegeben.
- [118] Auch im zuvor beschriebenen Experiment wird der Austausch von Substituenten auf der Stufe des lösungsmittelstabilisierten Silyliumions deutlich: In Gegenwart von Pyridin (**55**) während des Hydridtransfers findet eine Verschiebung der Substituenten nicht statt und es entsteht ausschließlich ein *N*-Silylpyridiniumion.

- [119] Auch im Falle der von OESTREICH vorgestellten, ferrocenylstabilisierten Silyliumionen tritt Substituentenaustausch auf. Der zugrundeliegende Mechanismus ist analog zum Vorschlag von MÜLLER. Siehe Lit. 114d.
- [120] Das Hydrosilanaddukt **46**⁺[BAR^F₄][−] des Ruthenium(II)-Thiolatkomplexes zeigt eine gelbe Färbung. Tatsächlich trat diese Gelbfärbung bei der beschriebenen Reaktion mit 10 Äquivalenten von **45b** nach vollständigem Umsatz von **55** auf.
- [121] Ausgehend von der Mischung **73b**⁺⁺ wäre auch die Bildung von Trimethylsilan (**45f**) und Diethylmethylsilan (**45g**) zu erwarten gewesen. Diese konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden und sind als siliciumhaltige Nebenprodukte zusammengefasst (siehe Experimenteller Teil).
- [122] Die Regioselektivität wurde bereits mit deuteriertem Methyl-diphenylsilan (**45c-d**₇) gezeigt. Ein Deuteriumeinbau wurde ausschließlich in 4-Position des Dihydropyridins gefunden. Siehe Lit. 76.
- [123] Die Reversibilität wurde bereits anhand von Deuterierungsexperimenten in ähnlichen Systemen gezeigt. Siehe Lit. 83.
- [124] Die Aktivierung des Hydrosilans **45a** mit **23d**⁺ ist in Lit. 60 beschrieben. Triphenylsilan (**45e**) wurde erfolgreich in dehydrierenden Kupplungen enolisierbarer Carbonylverbindungen mit **23a**⁺[BAR^F₄][−] eingesetzt. Siehe Lit. 73.
- [125] S. Bähr, A. Simonneau, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, 35, 925–928.
- [126] a) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562; b) M. B. Ansell, D. E. Roberts, F. G. N. Cloke, O. Navarro, J. Spencer, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5670–5674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5578–5582.
- [127] Intramolekulare π-π-Wechselwirkungen in organometallischen Verbindungen sind zwar selten, für aromatische Liganden jedoch beschrieben: A. Magistrato, P. S. Pregosin, A. Albinati, U. Rothlisberger, *Organometallics* **2001**, 20, 4178–4184 und darin zitierte Literatur.
- [128] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 21, 3885–3896.
- [129] Ruthenium–Ruthenium-Einfachbindungen reichen von 2.6 bis 2.9 Å; siehe: B. R. Cameron, G. J. Bridger, K. P. Maresca, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3928–3930 und darin zitierte Literatur.
- [130] Für Zusammenfassungen zur Synthese und Anwendung monodentater, chiraler Phosphine siehe: a) F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, 48, 315–324; b) T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 354–362. Asymmetrische Hydrierungen sind beispielsweise diskutiert in: c) G. Erre, S. Enthaler, K. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 471–491. Für die in den folgenden Kapiteln diskutierten Ergebnisse unter Verwendung der chiralen Phosphine als

- Liganden am Ruthenium(II)-Thiolatkomplex siehe: d) S. Bähr, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 935–943.
- [131] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445–1446; b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10–11.
- [132] Die Hydrosilylierung von Ketonen mit Platinkomplexen ist beschrieben in: K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C65–C67. Siehe auch Lit. 130b.
- [133] Seit der ursprünglichen Synthese sind einige Darstellungsmöglichkeiten phosphorstereogener Phosphine dokumentiert: A. Grabulosa, J. Granell, G. Muller, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 25–90.
- [134] Die erste asymmetrische Synthese wurde von GLADIALI beschrieben: S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, M. Manassero, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 511–514.
- [135] Derivate von **91** und deren mögliche Anwendung wurden später von GLADIALI und BELLER diskutiert: a) K. Junge, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4977–4980; b) K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2621–2631. Für eine Zusammenfassung siehe: c) S. Gladiali, E. Alberico, K. Junge, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3744–3763. Siehe auch Lit. 130c.
- [136] Für eine kupferkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen mit **91** als Liganden siehe: K. Junge, B. Wendt, D. Addis, S. Zhou, S. Das, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 68–73.
- [137] Der Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydrosilylierung mit zwei Phosphinmolekülen des Typs **90** am Metallzentrum ist beschrieben in: I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 83–97. Für eine detaillierte Diskussion siehe Lit. 130a. Die Anwendung eines 2:1-Verhältnisses von Ligand zu Metall wurde auch für die *in-situ*-Erzeugung von Metallkatalysatoren ausgearbeitet, siehe beispielsweise Lit. 136.
- [138] Y. Uozumi, A. Tanahashi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945–1949.
- [139] HAYASHI beschreibt einen solchen Trend für die palladiumkatalysierten Hydrosilylierung von Doppelbindungen: a) Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9887–9888. Ein Allyl-Phosphin-Palladiumkomplex wurde später in der Reduktion allylischer Ester mit Ameisensäure isoliert: b) T. Hayashi, H. Iwamura, M. Naito, Y. Matsumoto, Y. Uozumi, M. Miki, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*,

- 775–776. Für weitere Beispiele, die **92** in der asymmetrischen Katalyse verwenden, siehe Lit. 130b.
- [140] S. Jugé, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6357–6360.
- [141] K. S. Dunne, S. E. Lee, V. Gouverneur, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5246–5259.
- [142] Diese Diastereoselektivität ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von JUGÉ, der ein Verhältnis von etwa 92:8 angab. Siehe Lit. 140.
- [143] S. Jugé, J. P. Genêt, WO9100286 (A1), **1991**.
- [144] Die Entschützung erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift für ähnliche Phosphine: J. Bayardon, J. Bernard, E. Rémond, Y. Rousselin, R. Malacea-Kabbara, S. Jugé, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1216–1219. Eine Bestimmung des Drehwinnns erfolgte aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Produktes (^PS)-**93** nicht.
- [145] S. Sengupta, M. Leite, D. S. Raslan, C. Quesnelle, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4066–4068.
- [146] S. Enthaler, G. Erre, K. Junge, J. Holz, A. Börner, E. Alberico, I. Nieddu, S. Gladiali, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 568–577.
- [147] Die Synthese und Anwendung der Phosphepine (*S_a*)-**101** und (*S_a*)-**102** erfolgte in Zusammenarbeit mit FRANZ-LUCAS HAUT (Freie Universität Berlin) im Rahmen eines Forschungspraktikums im Arbeitskreis OESTREICH.
- [148] K. Junge, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 91–96.
- [149] Sowohl (*S_a*)-**107** und (*S_a*)-**108** als auch die Phosphepine (*S_a*)-**101** und (*S_a*)-**102** wurden mit leichten Verunreinigungen erhalten, die durch teilweise Hydrolyse oder Oxidation zustandekommen könnten. Eine Aufreinigung durch Flashchromatographie erfolgte auf der Stufe der luftstabilen Rutheniumchloridkomplexe (siehe unten).
- [150] Lösungsmittelabhängige Diastereomerenverhältnisse wurden auch für ähnliche Komplexe gefunden. Siehe Lit. 92.
- [151] Der Chloridkomplex (*S_a*,^{Ru}RS)-**23f** wurde nicht in der Chloridabstraktion verwendet, da bereits der *in-situ*-erzeugte Komplex (^PR)-**23f***[BAr^F₄][–] nicht zu Enantiomerenüberschüssen in der Hydrosilylierung von Ketiminen führte (siehe Kapitel 5.2). Daher wurde auf die Isolierung des kationischen Komplexes verzichtet.
- [152] Das Substrat **56d** wurde mit einem ähnlichen chiralen Ruthenium(II)-Thiolatkomplex bereits mit 11% ee hydrosilyliert. Allerdings gilt dieser Enantiomerenüberschuss als nicht gesichert: S. Wübbolt, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2017**.
- [153] Zur enantioselektiven Reduktion von Iminen siehe: a) L. Xu, X. Wu, J. Xiao, in *Science of Synthesis* (Hrsg.: G. A. Molander), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 251–309.

- Ketonreduktionen sind zusammengefasst in: b) M. Zaidlewicz, M. M. Pakulski in *Science of Synthesis* (Hrsg.: G. A. Molander), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 59–31.
- [154] Das Surrogat **121** wurde in der Gruppe um OESTREICH entwickelt: a) A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12121–12124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905–11907; b) S. Keeß, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790–799. Für eine Zusammenfassung der Surraogatchemie unter Vewendung von Cyclohexa-1,4-dienen siehe: c) S. Keeß, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4688–4695.
- [155] Die Idee basiert auf der Anwendung von Cyclohexa-1,4-dienen als Wasserstoffsurogat unter Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator: a) I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1988–1991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1965–1968; b) I. Chatterjee, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12326–12330; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12158–12162.
- [156] Zur Transferhydrierung insbesondere von Ketiminen mit **122** und **23**⁺[BAr^F₄][–] siehe Lit. 43.
- [157] Die Reaktionen in dieser Arbeit wurden in geschlossenen Gefäßen nach schneller Zugabe des Hydrosilans mittels einer Hamilton®-Spritze durchgeführt. Andernfalls wurde das Entweichen von Diwasserstoffgas vom Reaktionsgemisch festgestellt. In vorangegangenen Arbeiten wurden Reaktionen mit Acetophenon (**1**) üblicherweise nach 5 min gestoppt (Lit. 73), während solche mit Ketiminen in offenen Gefäßen durchgeführt wurden (Lit. 72).
- [158] Für die verwandte Iminhydrierung ist bestätigt, dass das Hydrid **IX** und das Iminiumion **XV** (X = NR) nicht getrennt vorliegen, sondern durch eine Wasserstoffbrücke verbunden sind (siehe Lit. 43). Ähnliches ist auch für **IX** und **XV** möglich. Zur Vereinfachung sind hier allerdings **IX** und **XV** als getrennt vorliegende Verbindungen dargestellt.
- [159] J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537–17546.
- [160] L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940–6943.
- [161] Die dehydrierende Kupplung diverser stickstoffhaltiger Systeme mit Hydrosilanen und unter Verwendung von **23a**⁺[BAr^F₄][–] wurde bereits beschrieben, siehe Lit. 69. Auch die dehydrierende Si–O-Kupplung ist bekannt, siehe Lit. 108.
- [162] Auf die generelle (racemische) Synthese von Dibenzosilolen soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Übersichtsartikel zur Synthese von Silolen: J. Kobayashi, T. Kawashima in *Science of Synthesis Knowledge Updates, Vol. 2014/1* (Hrsg.: M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 351–369. Siehe auch Kapitel 6.1.
- [163] Für eine Zusammenfassung siehe: R. Shintani, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 510–514.

- [164] R. Shintani, H. Otomo, K. Ota, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7305–7308.
- [165] a) Y. Kuninobu, K. Yamauchi, N. Tamura, T. Seiki, K. Takai, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1560–1562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1520–1522; b) M. Murai, Y. Takeuchi, K. Yamauchi, Y. Kuninobu, K. Takai, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6048–6058.
- [166] R. Shintani, C. Takagi, T. Ito, M. Naito, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1616–1620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1616–1620.
- [167] Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, Q. Zhang, H. Guo, W. He, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1145–1149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1125–1129.
- [168] a) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14192–14193; b) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9329–9336.
- [169] INGLESON verwendete $B(C_6F_5)_3$ zur katalytischen Synthese von Dibenzosilolen über elektrophile aromatische Substitution. Allerdings ist die Substratbreite begrenzt: L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2014**, *33*, 7241–7246.
- [170] Für eine Zusammenfassung siehe: L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777–1790.
- [171] Zugang zu siliciumstereogenen Hydrosilanen über die hier skizzierte Strategie: a) L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1013; b) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271–3276; c) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3276–3279; d) R. Corriu, B. Henner, J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3013–3023; e) D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 969–971; f) J. D. Citron, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 359–367.
- [172] Ein allgemeiner Zugang zu enantiomerenangereicherten 1-Silatetralinen mit exocyclischen Alkyl- oder Arylsubstituenten ist beschrieben in: a) M. Oestreich, U. K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, 2725–2739; b) M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 184–195; c) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182; d) S. Rendler, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2007**.
- [173] G. Auer, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2008**.
- [174] Silylether mit (–)-8-Phenylmenthyloxysubstituenten hatten sich in der Vergangenheit bereits als vorteilhafter erwiesen: H. F. T. Klare, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.
- [175] Die Bildung weiterer Stereozentren am Ruthenium- und Schwefelatom wurden zur Vereinfachung außer Acht gelassen.

- [176] Als zugrundeliegender Mechanismus der Racemisierung wurde die Bildung von Hydroniumionen ausgehend vom Hydrosilanaddukt **VII** vorgeschlagen. Siehe Lit. 60.
- [177] Auch auf der Stufe des WHELAND-Intermediats **XXVIII** ist eine Racemisierung vorstellbar. Beispielsweise ist für ein ferrocenstabilisiertes Silyliumion, das aus hoch enantiomerenangereichertem Hydrosilan erzeugt wurde, vollständige Racemisierung am Siliciumatom beobachtet wurden: R. K. Schmidt, H. F. T. Klare, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 5376–5383.
- [178] Die hier ausgewiesenen Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Herrn HIROAKI OGASAWARA (Nagoya University) im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes (Januar–März 2017) im Arbeitskreis OESTREICH erhalten.
- [179] Derartige Zersetzungsreaktionen waren bereits bei der Synthese entsprechender Indolderivate beobachtet worden. Siehe Lit. 71.
- [180] S. Bähr, H. Ogasawara, S. Yamaguchi, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, 36, 4013–4019.
- [181] Die Verwendung von Silolen in optoelektronischen Einheiten, auch von solchen mit anellierten Heterocyclen, ist zusammengefasst in: a) Y. Cai, A. Qin, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 7375–7389. Zusammenfassungen zur Bedeutung in der Polymerchemie: b) J. Chen, Y. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1714–1742; c) J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1709–1718.
- [182] a) H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6380–6381. Auch herkömmliche Synthesen von Silolen ohne Benzanellierung basieren auf der zwischenzeitlichen Bildung von Dilithiumsalzen: b) E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4406–4413.
- [183] Die Synthese von **158** und **159** ist gezeigt in: a) J. Ohshita, K.-H. Lee, K. Kimura, A. Kunai, *Organometallics* **2004**, 23, 5622–5625. Die Übertragung auf ein ähnliches, sauerstoffhaltiges System (ausgehend vom diiodierten Vorläufer) sowie die Synthese eines entsprechenden Germols wurden einige Jahre später dokumentiert: b) F.-B. Zhang, Y. Adachi, Y. Ooyama, J. Ohshita, *Organometallics* **2016**, 35, 2327–2332.
- [184] C. Zhao, L. Xu, J. Shi, C. Li, Z. Wang, H. Wang, *Int. J. Org. Chem.* **2011**, 1, 162–166.
- [185] K. Mouri, A. Wakamiya, H. Yamada, T. Kajiwara, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2007**, 9, 93–96.
- [186] a) R. S. Ashraf, Z. Chen, D. S. Leem, H. Bronstein, W. Zhang, B. Schroeder, Y. Geerts, J. Smith, S. Watkins, T. D. Anthopoulos, H. Sirringhaus, J. C. de Mello, M. Heeney, I. McCulloch, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 768–770; b) J.-Y. Wang, S. K. Hau, H.-L. Yip, J. A. Davies, K.-S. Chen, Y. Zhang, Y. Sun, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 765–767.

- [187] a) M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9906–9910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9760–9764; b) K. Mochida, M. Shimizu, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8350–8351; c) M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11265–11274.
- [188] Tandemcyclisierungen sind beschrieben in: a) Q.-W. Zhang, K. An, W. He, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5773–5777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5667–5671. Dehydrierende Cyclisierungen durch gleichzeitige Si–H/C–H-Bindungsspaltung: b) K. Mitsudo, S. Tanaka, R. Isobuchi, T. Inada, H. Mandai, T. Korenaga, A. Wakamiya, Y. Murata, S. Suga, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2564–2567.
- [189] T. Ureshino, T. Yoshida, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324–14326.
- [190] M. Murata, M. Takizawa, H. Sasaki, Y. Kohari, H. Sakagami, T. Namikoshi, S. Watanabe, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 857–859.
- [191] Y. Liang, W. Geng, J. Wei, Z. Xi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1970–1973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1934–1937.
- [192] a) Y. Liang, S. Zhang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9204–9207; b) W. Hao, W. Geng, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2605–2612.
- [193] GLADIALI beschrieb die Synthese sowie die zweifache Lithiierung von **190**, wobei das Dilithiumsalz anschließend zur Synthese bidentater Phosphinliganden genutzt wurde: T. Benincori, S. Gladiali, S. Rizzo, F. Sannicolò, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5940–5942.
- [194] TAKAI und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von **192** unter Verwendung des WILKINSON-Katalysators: M. Murai, K. Matsumoto, R. Okada, K. Takai, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6492–6495.
- [195] 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.
- [196] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [197] Agilent CrysAlis PRO, **2014**, Agilent Technologies, Yarnton, UK.
- [198] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A.* **1990**, *46*, 467–473.
- [199] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2008**, *64*, 112–122.
- [200] Cambridge Crystallographic Data Centre:
<http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx>.
- [201] Persistence of Vision Pty. Ltd. <http://povray.org>.
- [202] a) C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162–3165; b) A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455–1458; c) J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge,

- P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1248–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1178–1180.
- [203] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233–241.
- [204] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [205] A. A. Bobrikova, M. P. Koroteev, A. M. Koroteev, Yu. V. Nelyubina, E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57*, 2021–2027.
- [206] R. Shintani, N. Misawa, R. Takano, K. Nozaki, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2660–2665.
- [207] T. Jensen, H. Pedersen, B. Bang-Andersen, R. Madsen, M. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 902–904; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 888–890.
- [208] a) K. Mütter, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2014**; b) V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694; c) W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2726–2728.
- [209] V. H. G. Rohde, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2016**.
- [210] a) J. Hermeke, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2015**; b) T. Imamoto, N. Iwade, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289–2292.
- [211] I. Gbara-Haj-Yahia, G. Zvilichovsky, N. Seri, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4135–4139.
- [212] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.
- [213] Die Bildung von Diwasserstoffgas ist der Reaktion geringer Mengen H₂O im verwendeten Na₂B₁₂Cl₁₂ und KOMe mit dem gebildeten Hydrosilanaddukt geschuldet. Der erhaltene Silylether kann in den folgenden Aufreinigungsschritten jedoch vollständig entfernt werden.
- [214] **73b**⁺⁺ entspricht einer Mischung der durch Substituentenaustausch aus **45b** entstandenen *N*-Silylpyridiniumionen **73b**⁺, **73f**⁺ und **73g**⁺. Siehe dazu auch Kapitel 3.3.2.2.
- [215] M. Mewald, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**.
- [216] a) Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7751–7760; b) J. Zheng, S. Chevance, C. Darcel, J.-B. Sortais, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10010–10012; c) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661; d) F. A. LeBlanc, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 808–811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 789–792.
- [217] In einem unabhängigen Experiment wurde eine Mischung des geschützten Phosphins (^PS)-**93** mit Spuren von DABCO sowie Startmaterial (^PS)-**98** erhalten. Auch diese Mischung konnte ohne weitere Aufreinigung im Folgeschritt zur Synthese von Ruthenium(II)-Chloridkomplexen (siehe Kapitel 3.5.3) eingesetzt werden.
- [218] T. H. Wöste, M. Oestreich, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 2096–2101.
- [219] P. C. Bulman Page, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1543–1546.

- [220] L. E. Bowen, M. Charernsuk, T. W. Hey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2010**, 560–567.
- [221] Einmalig wurde unter Verwendung von $(S_a)\text{-}\mathbf{23g}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ ein Enantiomerenüberschuss von 20% erhalten, der jedoch nicht reproduziert werden konnte.
- [222] Einmalig wurde unter Verwendung von $(S_a)\text{-}\mathbf{23g}^+[\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ ein Enantiomerenüberschuss von 13% erhalten, der jedoch nicht reproduziert werden konnte.
- [223] H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1869–1871.
- [224] B. Zhang, G. P. Manning, M. A. Dobrowolski, M. K. Cyrański, G. J. Bodwell, *Org. Lett.* **2008**, 10, 273–276.
- [225] H. Y. Harb, K. D. Collins, J. V. G. Altur, S. Bowker, L. Campbell, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2010**, 12, 5446–5449.
- [226] Die Synthese von **153** wird in Kapitel 3.7.1.1 beschrieben.
- [227] M. Kienle, A. Unsinn, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4860–4864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4751–4754.