

Neuartige (NNNN,P)Ru^{II}-Komplexe für die selektive „Wasserstoff Autotransfer“-Katalyse

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Daniel Weickmann

aus Mannheim

Hauptberichter:	Prof. Dr. B. Plietker
Mitberichter:	Prof. Dr. D. Gudat
Tag der mündlichen Prüfung:	23.7.2013

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

2013

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Plietker in der Zeit von Oktober 2009 bis Juni 2013 an der Universität Stuttgart.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Bernd Plietker* für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, die interessante und herausfordernde Themenstellung sowie die hervorragenden Arbeitsbedingungen bedanken. Vielen Dank für die stets offene Bürotür, ein offenes Ohr auch außerhalb der Chemie sowie die Unterstützung und das Vertrauen in meine Arbeit auch in schwierigen Phasen der Promotion.

Herrn *Prof. Dr. Dietrich Gudat* danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Meinen Kollegen des Arbeitskreises danke ich für die herzliche Aufnahme in den AK, die freundschaftliche und produktive Zusammenarbeit, aber natürlich auch die abwechslungsreiche und schöne Zeit in und außerhalb des Labors in den letzten 3.5 Jahren. Besonders danken möchte ich dabei meinen Laborkollegen *Tobias Schabel, Fiene Horeischi, Samuel Lorenz, Sophie Rost* und *Jeanne-Marie Begouin* mit denen ich Abzug und Laborbank teilen durfte.

Samuel Lorenz, Fiene Horeischi und *Stephanie Spiess* danke ich für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit.

Bei *Johannes Klein*, von dessen Wissen ich im Bereich der theoretischen Berechnungen profitieren konnte, bedanke ich mich für seine Hilfe mit Know-how und Rechenpower. In diesem Zusammenhang geht natürlich auch ein großer Dank an Herrn *Burkhard Miehlich*, der uns dabei jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Meinem Forschungspraktikanten *Michael Dyballa*, sowie meinen beiden Bacheloren *Tina Mühlhäuser* und *Manuel Clauss* danke ich für ihre engagierte und motivierte Mitarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts bedanken, insbesondere bei den Mitarbeitern der NMR- und der massenspektrometrischen Abteilung für die Aufnahme zahlreicher NMR- und Massenspektren. Besonderer Dank geht auch *Dr. Wolfgang Frey* für die Suche nach geeigneten Kristallen und die Messung der Röntgenstrukturen.

Meiner Freundin *Steffi* danke ich für ihre moralische Unterstützung und ihre Geduld vor allem dann, wenn das mit der „Rettung der Welt“ mal wieder nicht so richtig hinlief.

Meinen *Eltern* und meiner *Familie* danke ich, dass sie während meines gesamten Studiums immer für mich da waren. Ohne sie wäre ich nicht so weit gekommen.

Abschließend geht natürlich auch an alle, die mich im Laufe der Jahre begleitet und unterstützt haben, hier jedoch nicht namentlich Erwähnung finden, ein großes Dankeschön.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

“Synchronizing Steric and Electronic Effects in {(NNNN,P)Ru^{II}} Complexes: The Catalytic Dehydrative Alkylation of Anilines by Using Alcohols as a Case Study” D. Weickmann, W. Frey, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2741-2748.

“The Ru-Catalyzed Alkylative Dearyloxylation of L-Type 2-Aryloxyethanols” D. Weickmann, B. Plietker, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2170-2173.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	17
I Theoretischer Teil	21
1 Einleitung	23
1.1 Katalyse und Biokatalyse	23
1.1.1 Biomimetische Katalyse	24
1.1.2 Einsatz strukturverwandter Ruthenium-Komplexe als Katalysatoren	26
1.2 Selektive Synthese von <i>N</i> -Alkyl- und <i>N</i> -Arylaminen	29
1.3 Das „Wasserstoff Autotransfer“ bzw. „Borrowing Hydrogen“ Konzept.....	31
1.3.1 Einsatz von Ruthenium-Komplexen als Katalysatoren zur Knüpfung von C-N-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen	32
1.3.2 Einsatz von Ruthenium-Komplexen als Katalysatoren zur Knüpfung von C-C-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen	36
1.3.3 Einsatz von Ruthenium-Komplexen als Katalysatoren zur kaskadenartigen Knüpfung von C-N- und C-C-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen.....	40
1.3.4 Einsatz von Ruthenium-Komplexen als Katalysatoren zur Synthese von <i>N</i> -Heterozyklen durch Knüpfung von C-N- und C-C-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen.....	41
1.4 Struktur und Eigenschaften des Biopolymers Lignin	42
1.5 Übergangsmetall-katalysierte Spaltung von Lignin-Modellverbindungen.....	43
2 Problemstellung	47
3 Synthese der Amino-Pyridin-Ruthenium-Komplexe	49
3.1 Synthese der Liganden	49
3.2 Synthese der Ruthenium-Komplexe	53
3.3 Elektrochemie der Ruthenium-Komplexe.....	63
3.4 Korrelation der Redoxpotentiale der Komplexe K3 bis K7 und K9 bis K12 mit ihren HOMO-Energien	65
4 Ruthenium-katalysierte Alkylierung von Aminen mit Alkoholen	70
4.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen	70
4.2 Optimierung der Katalysatorstruktur	74
4.3 K3 -PF ₆ -katalysierte Alkylierung von Anilin mit verschiedenen Alkoholen	79
4.4 K3 -PF ₆ -katalysierte Alkylierung von Anilin mit Allylalkoholen.....	80

4.5	K3 -PF ₆ -katalysierte Alkylierung verschiedener Anilin-Derivate mit Furfurylalkohol	81
4.6	Chemoselektive K3 -PF ₆ -katalysierte Alkylierungsreaktionen	82
4.7	Mechanistische Untersuchungen.....	83
4.7.1	Deuterierungsexperimente.....	83
4.7.2	NMR-Experimente	85
4.7.3	Postulierter Mechanismus	87
4.7.4	Elektrochemie der aktivierten Spezies des Komplexes K3 -PF ₆	89
5	Ruthenium-katalysierte reduktive Alkylierung von Phenyl-..... hydrazinen und -diazenen	91
5.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	92
5.2	Reduktive Alkylierung von Diphenylhydrazin und -diazen mit	93
5.3	Reduktive Alkylierung verschiedener Diphenyldiazin-Derivate mit 3-Methyl-..... butan-1-ol	93
6	Ruthenium-katalysierte selektive Monoaminierung von	95
	<i>meso</i>-Hydrobenzoin	95
6.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	97
6.2	Ruthenium-katalysierte selektive Monoaminierung von	98
	<i>meso</i> -Hydrobenzoin mit verschiedenen Anilin-Derivaten.....	98
7	Ruthenium-katalysierte Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanol.....	99
7.1	Optimierung des Katalysatorsystems.....	99
7.2	Dearyloxylierung verschiedener 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivate.....	101
7.3	Alkylierende Dearyloxylierung verschiedener 2-Aryloxy-1-aryl..... ethanol-Derivate mit primären Alkoholen	103
8	Zusammenfassung	106
9	Summary.....	111
II	Experimenteller Teil	115
10	Allgemeine Angaben	117
10.1	Analytik.....	117
10.2	Chromatographie.....	118
10.3	Reagenzien und Lösungsmittel	118
11	Synthese der Amino-Pyridin-Ruthenium-Komplexe	119
11.1	Synthese der Liganden	119

11.1.1	4-Chlor-2-pyridincarbonsäuremethylester 66	119
11.1.2	4-Methoxy-2-pyridincarbonsäuremethylester 67	119
11.1.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur DIBAL-H Reduktion substituierter Pyridincarbonsäuremethylester (AAV I)	120
11.1.3.1	4-Chlor-2-pyridincarbalddehyd 68	120
11.1.3.2	4-Methoxy-2-pyridincarbalddehyd 69	121
11.1.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur reduktiven Aminierung der Pyridin- carbaldehyde mit Ethylendiamin (AAV II)	121
11.1.4.1	<i>NI,N2</i> -Bis(2-pyridinylmethyl)-ethan-1,2-diamin 62	122
11.1.4.2	<i>NI,N2</i> -Bis[(6-methyl-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin 63	122
11.1.4.3	<i>NI,N2</i> -Bis(2-quinolinylmethyl)ethan-1,2-diamin 64	123
11.1.4.4	<i>NI,N2</i> -Bis[(4-chlor-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin 70	123
11.1.4.5	<i>NI,N2</i> -Bis[(4-methoxy-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin 71	124
11.1.4.6	<i>N</i> -(2-Pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin 73	124
11.1.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Benzylierung mit NaH und Benzylbromid (AAV III)	124
11.1.5.1	<i>NI,N2</i> -Dibenzyl- <i>NI,N2</i> -bis(2-pyridinylmethyl)ethan- 1,2-diamin L1	125
11.1.5.2	<i>NI,N2</i> -Dibenzyl- <i>NI,N2</i> -bis[(6-methyl-2-pyridinyl)methyl]ethan- 1,2-diamin L2	125
11.1.5.3	<i>NI,N2</i> -Dibenzyl- <i>NI,N2</i> -bis(2-chinolinylmethyl)ethan- 1,2-diamin L3	126
11.1.5.4	<i>NI,N2,N3</i> -Tribenzyl- <i>NI</i> -(2-pyridinylmethyl)ethan- 1,2-diamin L10	126
11.1.6	<i>NI,N2</i> -Bis(4-chlorobenzyl)- <i>NI,N2</i> -bis(2-pyridinylmethyl)ethan- 1,2-diamin L6	127
11.1.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung mit NaOH und verschiedenen.. Benzylbromiden (AAV IV)	127
11.1.7.1	<i>NI,N2</i> -Bis(4-methoxybenzyl)- <i>NI,N2</i> -bis(2-pyridinylmethyl)ethan- 1,2-diamin L7	128
11.1.7.2	<i>NI,N2</i> -Dibenzyl- <i>NI,N2</i> -bis[(4-chloro-2-pyridinyl)methyl]- ethan-1,2-diamin L4	128
11.1.7.3	<i>NI,N2</i> -Dibenzyl- <i>NI,N2</i> -bis[(4-methoxy-2-pyridinyl)methyl]- ethan-1,2-diamin L5	129

11.1.8	<i>N1,N2</i> -Dimethyl- <i>N1,N2</i> -bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin L8	129
11.1.9	1,4-Bis(2-pyridinmethyl)-piperazin L9	130
11.1.10	<i>N</i> -Benzyl-2-pyridinmethanamin 74	131
11.1.11	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -benzyl-2-pyridinmethanamin L11	131
11.2	Synthese der Ruthenium Komplexe.....	132
11.2.1	<i>cis-α</i> -[Ru(L1)(DMSO)Cl]PF ₆ α-K1 -PF ₆	132
11.2.2	<i>cis-β_I</i> -[Ru(L1)(DMSO)Cl]PF ₆ β_I-K1 -PF ₆	133
11.2.3	<i>cis-α</i> -[Ru(L8)(DMSO)Cl]PF ₆ K2 -PF ₆	133
11.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ruthenium-Komplexe RuCl ₂ (PR ₃) ₃ (AAV V).....	134
11.2.4.1	Tris[tri(4-methylphenyl)phosphin]rutheniumdichlorid.....	134
11.2.4.2	Tris[tri(4-methoxyphenyl)phosphin]rutheniumdichlorid.....	134
11.2.4.3	Tris[tri(4-fluorophenyl)phosphin]rutheniumdichlorid.....	135
11.2.4.4	Tris[tri(cyclohexyldiphenyl)phosphin]rutheniumdichlorid.....	135
11.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ruthenium-Komplexe K3-X bis K13 -PF ₆ (AAV VI).....	135
11.2.5.1	<i>cis-a</i> -[Ru(L1)(PPh ₃)Cl]X K3-X	136
11.2.5.2	<i>cis-a</i> -[Ru(L4)(PPh ₃)Cl]PF ₆ K4 -PF ₆	137
11.2.5.3	<i>cis-a</i> -[Ru(L5)(PPh ₃)Cl]PF ₆ K5 -PF ₆	138
11.2.5.4	<i>cis-a</i> -[Ru(L6)(PPh ₃)Cl]PF ₆ K6 -PF ₆	139
11.2.5.5	<i>cis-a</i> -[Ru(L7)(PPh ₃)Cl]PF ₆ K7 -PF ₆	140
11.2.5.6	<i>cis-a</i> -[Ru(L8)(PPh ₃)Cl]BPh ₄ K8 -BPh ₄	141
11.2.5.7	<i>cis-a</i> -[Ru(L1)(P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃)Cl]PF ₆ K9 -PF ₆	141
11.2.5.8	<i>cis-a</i> -[Ru(L1)(P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃)Cl]PF ₆ K10 -PF ₆	142
11.2.5.9	<i>cis-a</i> -[Ru(L1)(P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃)Cl]PF ₆ K11 -PF ₆	143
11.2.5.10	<i>cis-a</i> -[Ru(L7)(P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃)Cl]PF ₆ K12 -PF ₆	143
11.2.5.11	<i>cis-a</i> -[Ru(L1)(PPh ₂ Cy)Cl]PF ₆ K13 -PF ₆	144
12	Ruthenium-katalysierte Alkylierung von Aminen mit Alkoholen	145
12.1	Synthese von 2-Methyl-1-[4-(hydroxymethyl)phenyl]propan-1-ol 105	145
12.1.1	4-Formylbenzoesäuremethylester.....	145
12.1.2	4-(1-Hydroxy-2-methyl-propyl)benzoesäuremethylester.....	145
12.1.3	2-Methyl-1-[4-(hydroxymethyl)phenyl]propan-1-ol 105	146
12.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Optimierungsreaktionen (AAV VII).....	147
12.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für <i>N</i> -Alkylierungsreaktionen (AAV VIII).....	147

12.3.1	Alkylierung von Anilin mit verschiedenen Alkoholen	147
12.3.1.1	<i>N</i> -Benzylanilin 75	147
12.3.1.2	<i>N</i> -(d ₅ -Benzyl)anilin 112	148
12.3.1.3	<i>N</i> -(d ₅ -Benzyl)-(d ₅ -anilin) 113	148
12.3.1.4	<i>N</i> -Benzyl-(d ₅ -anilin) 114	149
12.3.1.5	<i>N</i> -(4-Chlorbenzyl)anilin 77	149
12.3.1.6	<i>N</i> -(4-Methoxybenzyl)anilin 78	150
12.3.1.7	<i>N</i> -(3,4-Dimethoxybenzyl)anilin 79	150
12.3.1.8	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)anilin 80	151
12.3.1.9	<i>N</i> -(Thiophen-2-ylmethyl)anilin 81	151
12.3.1.10	<i>N</i> -(2-Methoxyethyl)anilin 82	152
12.3.1.11	<i>N</i> -Decylanilin 83	152
12.3.1.12	<i>N</i> -Phenethylanilin 84	153
12.3.1.13	<i>N</i> -Isopentylanilin 85	153
12.3.1.14	<i>N</i> -Isobutylanilin 86	154
12.3.1.15	<i>N</i> -(Cyclopentylmethyl)anilin 87	154
12.3.1.16	<i>N</i> -Cyclohexylanilin 88	155
12.3.1.17	<i>N</i> -{4-{4-[(Benzyloxy)methoxy]phenyl}butan-2-yl}anilin 89	155
12.3.1.18	<i>N</i> -(1-Phenylpropyl)anilin 90	156
12.3.1.19	2-Methyl-1-{4-[(phenylamino)methyl]phenyl}propan-1-ol 106	156
12.3.1.20	2-Methyl-1-{4-[(phenylamino)methyl]phenyl}propan-1-on 107	157
12.3.2	Alkylierung von Anilin mit Allylalkoholen	157
12.3.2.1	<i>N</i> -(3-Phenyl-2-propenyl)anilin 91a	157
12.3.2.2	<i>N</i> -(3-Phenyl-2-propyl)anilin 91b	158
12.3.2.3	(<i>E</i>)- <i>N</i> -(3,7-Dimethylocta-2,6-dienyl)anilin 92a	158
12.3.2.4	<i>N</i> -(3,7-Dimethyloct-6-enyl)anilin 92b	158
12.3.2.5	<i>N</i> -(3-Methylbut-2-en-1-yl)aniline 93a	159
12.3.3	Alkylierung verschiedener Anilin-Derivate mit Furfurylalkohol	159
12.3.3.1	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)-4-methylanilin 94	159
12.3.3.2	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)-3-methylanilin 95	160
12.3.3.3	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)-2-methylanilin 96	160
12.3.3.4	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)-3,5-dimethylanilin 97	161
12.3.3.5	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)-4-methoxyanilin 98	161
12.3.3.6	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)-3,4-dimethoxyanilin 99	162

12.3.3.7	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)-3,5-dimethoxyanilin 100	162
12.3.3.8	2-Chlor- <i>N</i> -(furan-2-ylmethyl)aniline 101	163
12.3.3.9	<i>N</i> -(Furan-2-ylmethyl)naphthalin-1-amin 102	163
12.3.3.10	Furan-2-ylmethyl-pyridin-2-yl-amin 103	164
12.3.3.11	Furan-2-ylmethyl-(3-methylpyridin-2-yl)aminn 104	164
13	Ruthenium-katalysierte reduktive Alkylierung von Phenyl.....	
	hydrazinen und –diazenen	165
13.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der symmetrischen Azoverbindungen (AAV IX).....	165
13.1.1	1,2-Bis(4-methylphenyl)diazen.....	165
13.1.2	1,2-Bis(3-methylphenyl)diazen.....	165
13.1.3	1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)diaze.....	166
13.1.4	1,2-Bis(1-naphthyl)diazen.....	166
13.1.5	1,2-Bis(4-methoxyphenyl)diazen.....	166
13.1.6	1,2-Bis(4-chlorphenyl)diazen.....	167
13.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten reduktiven Alkylierung von Phenylhydrazinen und -diazenen (AAV X)	167
13.2.1	<i>N</i> -Isopentyl-4-methylanilin 120	168
13.2.2	<i>N</i> -Isopentyl-3-methylanilin 121	168
13.2.3	<i>N</i> -Isopentyl-3,5-dimethylanilin 122	169
13.2.4	<i>N</i> -Isopentyl-4-methoxyanilin 123	169
13.2.5	<i>N</i> -Isopentyl-4-chloranilin 124	170
13.2.6	<i>N</i> -Isopentyl-1-naphthylamin 125	170
14	Ruthenium-katalysierte Monoaminierung von <i>meso</i>-Hydrobenzoin.....	171
14.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten Monoaminierung von <i>meso</i> -Hydrobenzoin (AAV XI).....	171
14.1.1	1-Phenylamino-1,2-diphenylethanol 129	171
14.1.2	1-Phenylamino-1,2-diphenylethanon 130	172
14.1.3	1-(2-Methylphenylamino)-1,2-diphenylethanol 131	172
14.1.4	1-(3-Methylphenylamino)-1,2-diphenylethanol 132	173
14.1.5	1-(4-Methylphenylamino)-1,2-diphenylethanol 133	173
14.1.6	1-(4-Methoxyphenylamino)-1,2-diphenylethanol 134	174
15	Ruthenium-katalysierte Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanol.....	175
15.1	Synthese der 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivate.....	175

15.1.1	2-Phenoxy-1-phenylethanol 56	175
15.1.2	1-(4-Benzoyloxyphenyl)ethanon.....	175
15.1.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bromierung der Acetophenon-Derivate (AAV XII)	176
15.1.3.1	2-Bromo-1-phenylethanon	176
15.1.3.2	2-Bromo-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanon.....	177
15.1.3.3	2-Bromo-1-(4-methoxyphenyl)ethanon	177
15.1.3.4	2-Bromo-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon	178
15.1.3.5	2-Bromo-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanon	178
15.1.3.6	2-Bromo-1-phenylpropan-1-on	179
15.1.3.7	2-Bromo-3-oxo-3-phenylpropansäureethylester	179
15.1.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aryloxylierung der Bromoacetophenon-Derivate (AAV XIII).....	179
15.1.4.1	2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon	180
15.1.4.2	2-Phenoxy-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanon	180
15.1.4.3	2-Phenoxy-1-(4-methoxyphenyl)ethanon.....	181
15.1.4.4	2-Phenoxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon	181
15.1.4.5	2-(2-Methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon	182
15.1.4.6	2-Phenoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanon	182
15.1.4.7	2-Phenoxy-1-phenylpropan-1-on	183
15.1.4.8	3-Oxo-2-phenoxy-3-phenylpropansäureethylester.....	183
15.1.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion der α -Aryloxyketone (AAV XIV)	184
15.1.5.1	2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanol 135	184
15.1.5.2	2-Phenoxy-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanol.....	184
15.1.5.3	2-Phenoxy-1-(4-methoxyphenyl)ethanol 136	185
15.1.5.4	2-Phenoxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol 137	185
15.1.5.5	2-(2-Methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol 138	186
15.1.5.6	2-Phenoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanol 139	186
15.1.5.7	2-Phenoxy-1-phenylpropan-1-ol 147	187
15.1.6	2-Phenoxy-1-(4-hydroxyphenyl)ethanol 140	188
15.1.7	2-Phenoxy-1-phenyl-1,3-propandiol 146	188
15.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten Dearyloxylierung von 2- Aryloxy-1-arylethanol (AAV XV).....	189

15.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten alkylierenden Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanolon (AAV XVI).....	189
15.3.1	1,3-Diphenylpropan-1-on 32	190
15.3.2	3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylpropan-1-on 150	190
15.3.3	3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-phenylpropan-1-on 151	191
15.3.4	3-(4-Chlorphenyl)-1-phenylpropan-1-on 152	191
15.3.5	3-(2,4-Dichlorphenyl)-1-phenylpropan-1-on 153	192
15.3.6	3-(Furan-2-yl)-1-phenylpropan-1-on 154	192
15.3.7	3-(Thiophen-2-yl)-1-phenylpropan-1-on 155	193
15.3.8	5-Methyl-1-phenylhexan-1-on 156	193
15.3.9	3-Cyclohexyl-1-phenylpropan-1-on 157	194
15.3.10	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-cyclopentylpropan-1-on 158	194
15.3.11	1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylpropan-1-on 159	195
15.3.12	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-phenylpropan-1-on 160	195
15.3.13	1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-3-phenylpropan-1-on 161	196
15.3.14	1,3-Diphenylpropan-1-ol 162	196
III	Anhang	199
16	Übersicht der hergestellten Komplexe K1-PF₆ bis K13-PF₆	201
17	Koordinaten und Energien der berechneten Komplexgeometrien	202
18	Röntgenstrukturdaten	222
19	Literaturverzeichnis	257

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
<i>t</i> Am	<i>tert</i> -Amyl
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
Bn	Benzyl
BOM	Benzyloxymethyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
COD	Cyclooctadien
COSMO	Conductor-like Screening Model
Cy	Cyclohexyl
DCM	Dichlormethan
def2	Default2
Demin.	Demineralisiert
DFT	Density Functional Theory, Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
Dippf	1,1'-Bis(Di- <i>iso</i> -propylphosphino)ferrocen
DMA	Dimethylacetamid
DME	Ethylenglycoldimethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPEPhos	Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether
Dppf	1,1'-Bis(Diphenylphosphino)ferrocen
d.r	Diastereomeric ratio, Diastereomerenverhältnis
<i>E</i>	Energie
ee	Enantiomeric excess, Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronen Ionisation
ESI	Electrospray ionization
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocenyl
GC	Gaschromatographie

GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
h	Stunde(n)
<i>n</i> Hex	<i>n</i> -Hexyl
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, Höchstes besetztes Molekülorbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry, Hochaufgelöste Massenspektrometrie
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Molar
Me	Methyl
MHz	Megahertz
Min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
MS 4 Å	Molsieb 4 Å
<i>MW</i>	Mikrowelle
mV	Milivolt
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kern-Spin-Resonanz
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
Ph-Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen
Py	Pyridin
quant.	Quantitativ
R	Rest
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor
RI-J	Resolution of Identity for Coulomb Integrals (J)
(<i>R</i>)-DM-Segphos	(<i>R</i>)-5,5'-Bis[di(3,5-xylyl)phosphino]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol
SVP	Split Valence plus Polarization

T	Temperatur
<i>t</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMM	Trimethylenmethan
TZVP	Triple Zeta Valence plus Polarization
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl

I Theoretischer Teil

1 Einleitung

1.1 Katalyse und Biokatalyse

Im Jahre 1834 veröffentlichte Eilhard Mitscherlich seine Beobachtungen zur Etherbildung aus Ethanol als „*ein Beispiel von einer eigentümlichen chemischen Zersetzung*“.^[1] Er fand, dass der Zusatz von Schwefelsäure notwendig war, damit Ethanol in Diethylether und Wasser umgewandelt wurde und nannte diese Art der Reaktion „*Zersetzung und Verbindung durch Contact*“. Als weiteres Beispiel dafür schrieb er über die alkoholische Gärung von Zuckern: „*Für sich erleiden diese Substanzen keine Veränderung, aber durch den Zusatz einer sehr geringen Menge Ferment, welches dabei die Contactsubstanz ist, ..., findet diese sogleich statt*“. Jöns Jakob Berzelius schrieb diesen *Contacten* später eine *katalytische Kraft* zu und bezeichnete die entsprechende Reaktion als *Katalyse* (altgriech: *katálysis*).^[2] Aus dem von Mitscherlich geprägten Begriff *Ferment* leitet sich das heute noch gebräuchliche altgriechische Kunstwort Enzym (*énzymon*) für Stoffe ab, die verschiedene biochemische Prozesse katalysieren und somit wichtige Funktionen im Stoffwechsel von Organismen übernehmen.^[3]

Während eine Reihe an Enzymen ausschließlich aus Protein besteht, benötigen die sogenannten Holoenzyme zusätzlich einen Kofaktor. Dieser besteht entweder aus einem organischen Molekül, wie Nicotinamidadenindinukleotid (NAD) oder Adenosintriphosphat (ATP), oder wie in den Metalloenzymen aus einem Metallion (Fe, Zn, Ca), welches im aktiven Zentrum gebunden ist. Entsprechend ihrer Funktion werden Enzyme weiter in sechs Enzymklassen eingeteilt: Oxidoreduktasen, Transferasen, Hydrolasen, Lyasen, Isomerasen und Ligasen. Oxidoreduktasen katalysieren im Allgemeinen Redoxreaktionen in biologischen Systemen. Im Falle einer Oxidation kann diese durch Dehydrogenierung (Dehydrogenase) oder Übertragung von Sauerstoffatomen (Oxygenasen) erfolgen. Je nachdem ob ein oder zwei Sauerstoffatome übertragen werden, spricht man dabei von Mono- oder Dioxygenasen, wobei es sich häufig um Metalloenzyme handelt, die ein Eisenatom im aktiven Zentrum besitzen.

Drei prominente und dabei strukturell sehr unterschiedliche Beispiele für Oxygenasen sind die Cytochrome P450, die Methan-Monooxygenase und die Rieske-Dioxygenasen (Abbildung 1). Cytochrome P450 zählen zu den sogenannten Häm-Enzymen, in denen im aktiven Zentrum das Eisenatom durch einen Porphyrinring komplexiert ist. Sie wirken hauptsächlich als Monooxygenasen und katalysieren Oxidationen von C-H-Einfach- und C-C-Doppelbindungen.^[4,5] Während die Methan-Monooxygenase Methan zu Methanol mit Hilfe eines dinuklearen Eisenzentrums oxidiert,^[5] werden die Oxidationsprozesse der Rieske-

Dioxygenasen an einem mononuklearen Eisenzentrum katalysiert.^[6] Beide gehören somit zu den nicht-Häm Enzymen. Rieske-Oxygenasen katalysieren eine Reihe an Oxidationsprozessen. Die am besten untersuchte Rieske-Oxygenase ist die Naphthalin-Dioxygenase (NDO), die in der Lage ist, eine der aromatischen C-C-Doppelbindungen des Naphthalins mit molekularem Sauerstoff enantioselektiv zu dihydroxylieren.^[6b]

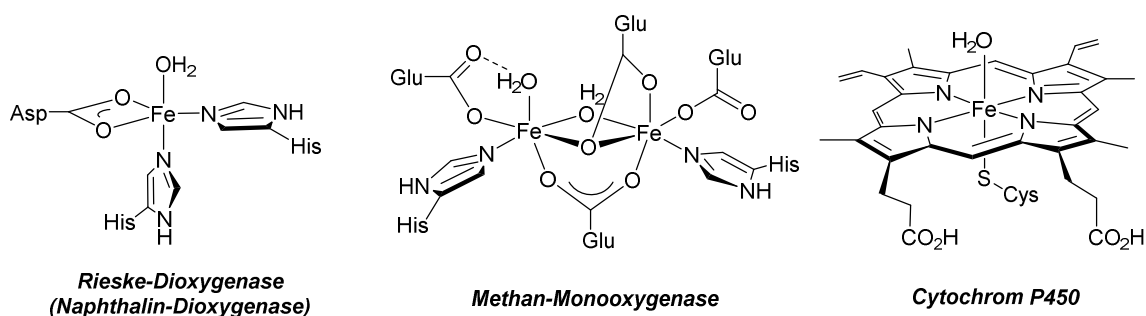


Abbildung 1: Strukturell unterschiedliche eisenhaltige aktive Zentren in Oxygenase-Enzymen.

1.1.1 Biomimetische Katalyse

Natürlich vorkommende Enzyme weisen in ihrer Funktion als Biokatalysatoren neben hohen Aktivitäten und Selektivitäten teilweise auch ungewöhnliche Reaktivitäten auf. Dies ist eine direkte Folge der Ligandenumgebung in der sich die, im aktiven Zentrum der Enzyme gebundenen, Metalle befinden. Daher wurden die Strukturen von aktiven Zentren verschiedener Metalloenzyme intensiv untersucht, um so ein Verständnis für Struktur-Reaktivitätsbeziehungen zu erhalten. So können Enzyme als Vorbilder genutzt werden, um neue und effiziente Katalysatoren für verwandte chemische Reaktionen zu entwickeln. Dies wird häufig als biologisch inspirierte oder biomimetische Katalyse bezeichnet.^[7] Mononukleare Eisen-Komplexe, in denen das Eisen nicht durch einen Porphyrinring komplexiert ist, dienen dabei häufig als Modellkomplexe der Rieske-Oxygenasen. Die Verwendung tetradentater Amin-Liganden in Komplexen des Typs **A** oder **B** (Abbildung 2) erlaubt die Aktivierung des Oxidationsmittels an zwei *cis*-orientierten Koordinationsstellen, wie es auch für die Sauerstoffaktivierung in der NDO angenommen wird.^[6b,7]

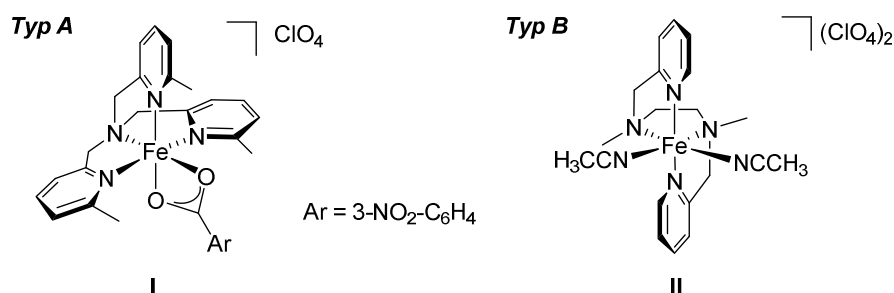
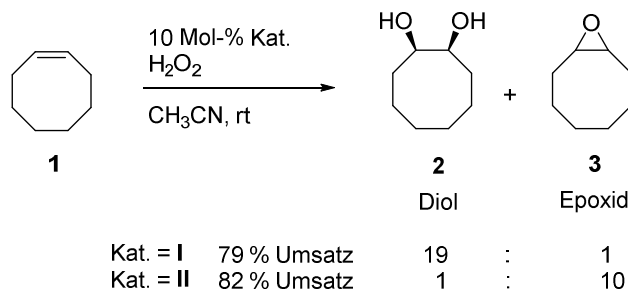


Abbildung 2: Modellkomplexe der Rieske-Oxygenasen, basierend auf nicht-porphyrinogenen tetradentaten Amin-Liganden.

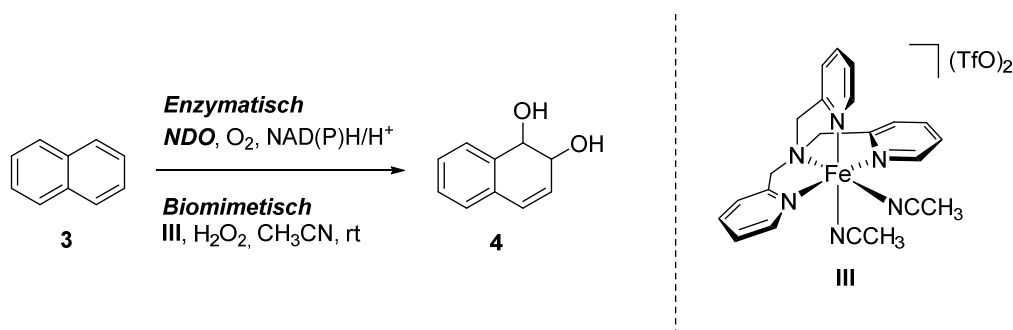
Que und Mitarbeiter konnten Eisenkomplexe des Typs **A** und **B** als Katalysatoren in der Oxidation von olefinischen C-C-Doppelbindungen nutzen (Schema 1). In der Oxidation von Cycloocten **1** zeigte die Verwendung des Komplexes **I** eine hohe Selektivität zu Gunsten der Bildung des Diols **2**, während bei Verwendung von **II** das entsprechende Epoxid **3** als Hauptprodukt gebildet wurde.^[8]

Schema 1: Eisen-katalysierte Epoxidierung und Dihydroxylierung von Cycloocten **1** mit den nicht-Häm Eisen-Komplexen **I** und **II** nach *Que*^[8]



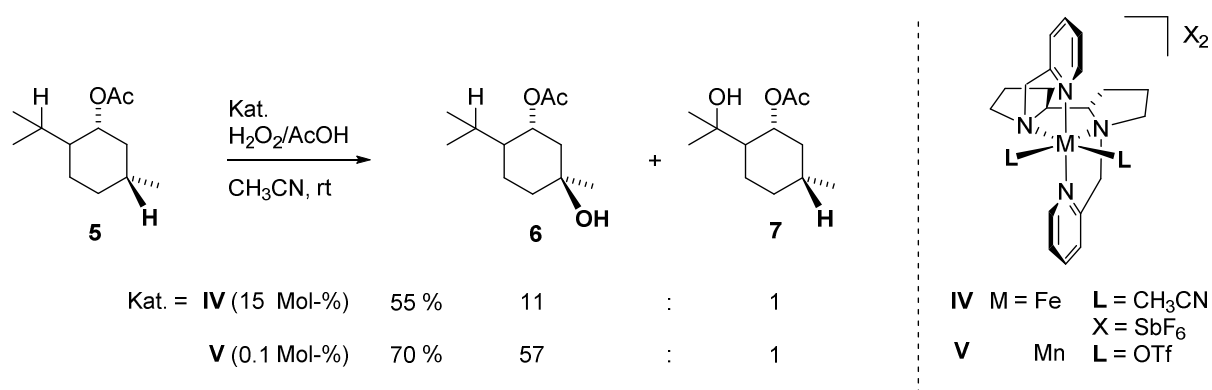
Später gelang es, die Reaktivität der NDO mit dem synthetischen Modellkomplex **III** biomimetisch nachzustellen, der in drei Katalysezyklen Naphthalin **3** zu *cis*-1,2-Dihydronaphthalindiol **4** in Anwesenheit von H_2O_2 als Oxidationsmittel oxidieren konnte (Schema 2).^[9]

Schema 2: Eisen-katalysierte Dihydroxylierung von Naphthalin **3** mit der NDO und mit dem nicht-Häm Eisen-Komplex **III** nach *Que*^[9]



In der Arbeitsgruppe um *White* konnte ein ähnlicher Komplex **IV** des Typs **B** genutzt werden, um aliphatische C-H-Bindungen zu hydroxylieren (Schema 3). In Anwesenheit zweier tertiärer Kohlenstoffatome mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften in (-)-Acetoxyp-Menthan **5** fand selektiv die Oxidation der sterisch weniger gehinderten tertiären C-H-Bindung zu **6** statt.^[10] In Erweiterung dieses Konzepts konnten strukturanaloge Komplexe, die andere Übergangsmetalle enthalten, eingesetzt werden. So konnten *Bryliakov* und Mitarbeiter Mangan-Komplexe herstellen, die verglichen mit den entsprechenden Eisen-Komplexen in der Oxidation von C-H-Bindungen sowohl eine wesentlich höhere Aktivität als auch Selektivität aufwiesen.^[11]

Schema 3: Eisen- und Mangan-katalysierte Hydroxylierung von (-)-Acetoxyp-Menthan **5** mit nicht-Häm Komplexen **IV** und **V** nach *White*^[10] und *Bryliakov*^[11]



1.1.2 Einsatz strukturverwandter Ruthenium-Komplexe als Katalysatoren

Während Eisen und Mangan im Periodensystem in benachbarten Gruppen stehen, befinden sich Eisen und Ruthenium in der gleichen Gruppe und sind somit ebenfalls eng verwandt. Ruthenium ist darüber hinaus ein etabliertes Übergangsmetall in der Katalyse und zeigt eine hohe und vielseitige Reaktivität. In den vergangenen Jahren wurde eine Reihe an

Ruthenium-Komplexen mit mehrzähligen nicht-Porphyrin-artigen Amin-Liganden hergestellt und in stöchiometrischen oder katalytischen Oxidationen organischer Substrate eingesetzt. Man geht davon aus, dass diese Oxidationsreaktionen über *cis*-Dioxo-Ruthenium-Spezies (*cis*-O=Ru=O) verlaufen. Amin-Liganden sind robust und stabilisieren Ruthenium in hohen Oxidationsstufen, wie sie in Ru-Dioxo-Komplexen auftreten, liefern aber dennoch reaktive Katalysatoren. Ruthenium-Komplexe mit Polypyridin-Liganden (Abbildung 3) konnten als Katalysatoren in der Oxidation von Alkoholen, der Epoxydierung von Alkenen, aber auch in der Oxidation aliphatischer C-H-Bindungen eingesetzt werden.^[12]

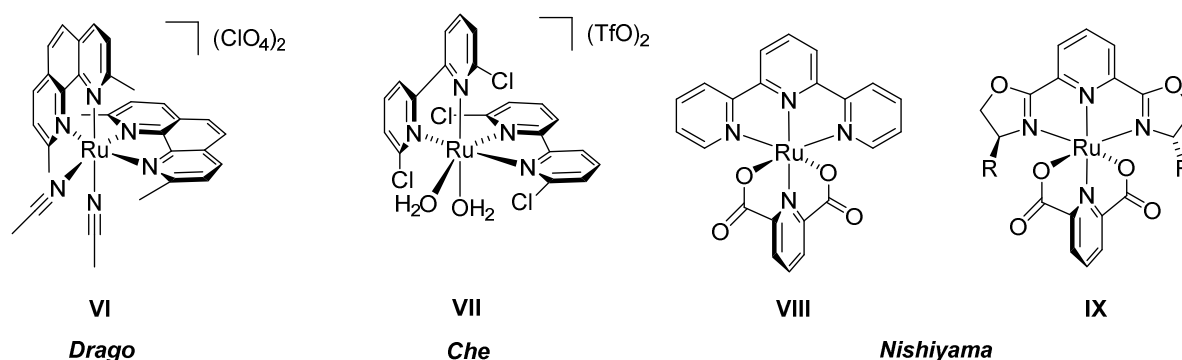


Abbildung 3: Verschiedene in Ruthenium-katalysierten Oxidationsreaktionen eingesetzte Polypyridin-Ru-Komplexe.

In der Arbeitsgruppe um *Che* konnten *cis*-Dioxo-Ru-Komplexe, die Liganden mit ausschließlich aliphatischen *N*-Donoratomen enthalten (Abbildung 4), isoliert und unter anderem zur stöchiometrischen Oxidation von Alkenen eingesetzt werden.^[13] Interessanterweise lieferte dabei Komplex **X** selektiv die Epoxide, während Komplex **XI** selektiv die Dihydroxylierungsprodukte bildete. Die Dihydroxylierung konnte später auch katalytisch in Anwesenheit von **XI** unter Verwendung von H₂O₂ als Oxidationsmittel durchgeführt werden.^[14]

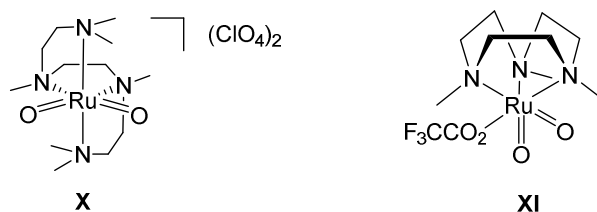


Abbildung 4: Verschiedene in stöchiometrischen Oxidationsreaktionen eingesetzte *cis*-Ru-Dioxo-Komplexe **X** und **XI** nach *Che*.^[13]

Pyridin-basierte Liganden besitzen neben σ -Donor- auch π -Akzeptor-Eigenschaften, während aliphatische Amin-Liganden reine σ -Donoren sind. Von den Ruthenium-Komplexen

mit gemischten Amino-Pyridin-Liganden **XII** bis **XIV** des Typs **A** und **B** (Abbildung 5), die den Strukturanaloga der zuvor vorgestellten Eisen-Komplexe entsprechen, wurden hauptsächlich die Komplexe **XII** und **XIII** des Typs **A** in Oxidationsreaktionen eingesetzt. Die Arbeitsgruppen um *Kojima* und *Fukuzumi*,^[15] *Jitsukawa* und *Matsuda*^[16] sowie *Yamaguchi*^[17] konnten die Komplexe **XII** bis **XIII** nutzen, um aliphatische C-H-Bindungen in Cyclohexan oder Adamantan zu oxidieren. Im Gegensatz dazu gibt es für die Synthese der Ruthenium-Komplexe des Typs **B** in der Literatur kaum Beispiele. Die bisher einzigen katalytischen Anwendungen solcher Komplexe sind die elektrokatalytische Oxidation von Benzylalkohol und Methanol in Anwesenheit des Komplexes **XIV**^[18] und die Oxidation von Thioanisol zu Methyl-Phenyl-Sulfoxid mit Hilfe eines immobilisierten Komplexes dieses Typs.^[19]

Über die Anwendung als Katalysatoren hinaus, wurden verschiedene Amino-Pyridin-Ruthenium-Komplexe als mögliche Interkalatoren in ihren Bindungseigenschaften gegenüber DNA getestet.^[20] Entsprechende Tetraamin-Nitrosyl-Ruthenium-Komplexe sind Gegenstand der Forschung zur Entwicklung neuer NO-Donoren für die Photodynamische Therapie (PDT) zur Behandlung verschiedener Krebsarten.^[21]

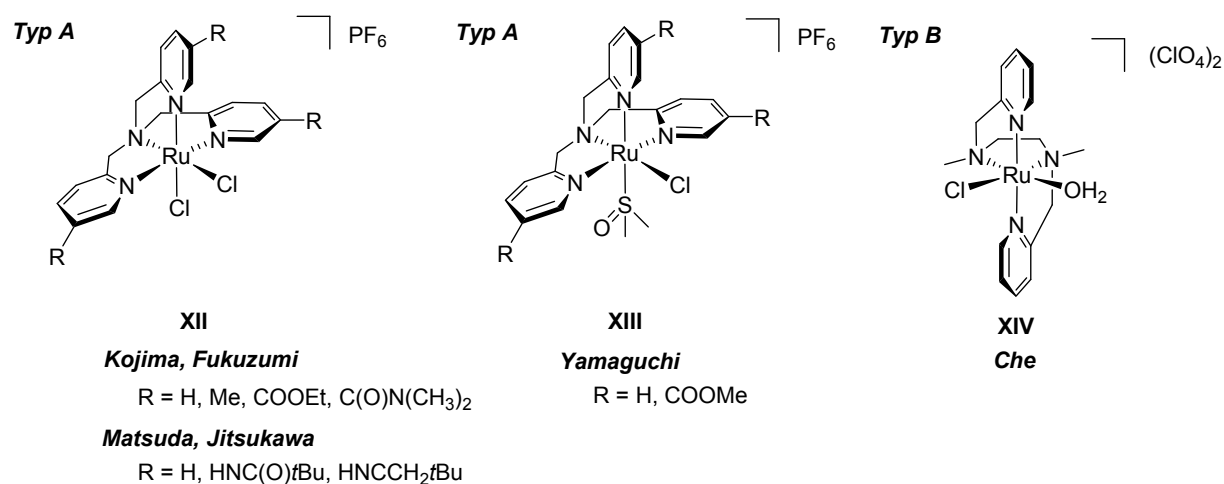


Abbildung 5: Verschiedene in Ruthenium-katalysierten Oxidationsreaktionen eingesetzte Amino-Pyridin-Ru-Komplexe.

Der Einsatz von tetradentaten Amin-Liganden in der Katalyse ist nicht auf Oxidationsreaktionen beschränkt. So wurden Übergangsmetall-Komplexe, die tetradentate Amino-Pyridin- oder Amido-Pyridin-Liganden enthalten beispielsweise in Molybdän-katalysierten allylischen Substitutionen,^[22] Kupfer-katalysierten Nitro-Aldol-Reaktionen,^[23] Aziridinierung von Alkenen^[24] und Kharasch Reaktionen,^[25] Palladium-katalysierten Heck^[26]

und Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen,^[27] Silber-katalysierten Allylierungen von Benzaldehyd mit Allylstannanen,^[28] sowie in der Polymerisation von Ethylen und Methylmethacrylat^[29] eingesetzt. Diese Beispiele zeigen, dass der Einsatz tetradentater Amin-Liganden Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen lieferte, die breite Anwendungsmöglichkeiten als Katalysatoren fanden. Das Ligandenmotiv solcher Tetraamin-Liganden bietet somit ein großes Potential zur Entwicklung neuer und effizienter Katalysatoren für einen vielfältigen Einsatz in katalytischen Transformationen.

1.2 Selektive Synthese von *N*-Alkyl- und *N*-Arylaminen

N-Alkyl- und *N*-Arylamine stellen wichtige Bausteine zur Synthese von Naturstoffen, wie Chinolin-Alkaloiden (z. B. der *Martinellinsäure*) oder pharmazeutisch interessanten und biologisch aktiven Molekülen, wie dem synthetischen GPIIb/IIIa-Rezeptor Antagonisten *Lotrafiban* (SB-244857) dar (Abbildung 6).^[30] Triarylamine sind aufgrund ihrer elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften interessante Produkte zur Erforschung neuer Materialien. Darüber hinaus bilden Amine Ausgangsstoffe für Farbstoffe, Agrochemikalien, Detergenzien oder verschiedene Polymere etc.

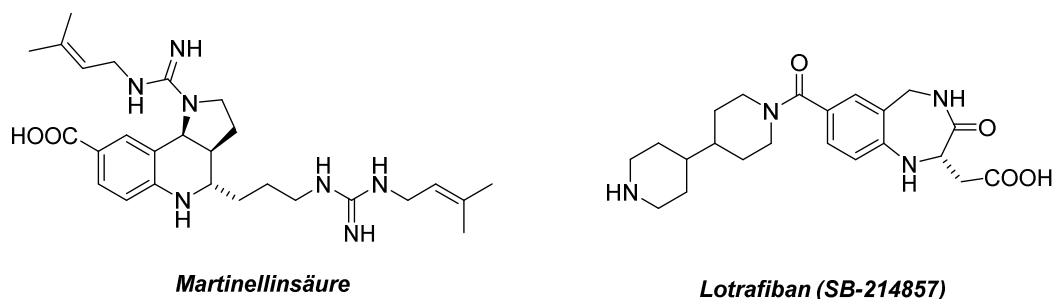


Abbildung 6: *N*-Aryl- und *N*-Alkylamine als Substrukturen in Molekülen mit interessanten strukturellen und biologischen Eigenschaften.

Zur selektiven Synthese von primären Aminen stehen eine Reihe an klassischen Methoden wie beispielsweise die Gabriel-Synthese, der Hofmann-Abbau sowie die Reduktion von Nitrilen oder Nitroverbindungen zu Verfügung. Die Alkylierung von primären Aminen oder Ammoniak mit Alkylhalogeniden (Hofmann-Alkylierung) liefert jedoch in der Regel Produktgemische aus Aminen verschiedenen Alkylierungsgrades. Alternativ lassen sich Amine durch reduktive Aminierung alkylieren. Dabei werden Carbonylverbindungen als Alkylierungsreagenzien eingesetzt, deren Kondensationsprodukte mit den entsprechenden Aminen in einem zweiten Reaktionsschritt zu den alkylierten Produkten reduziert werden. In

jüngerer Vergangenheit wurde eine Reihe moderner Übergangsmetall-katalysierter Methoden entwickelt, die selektive Alkylierungen bzw. Arylierungen von Aminen erlauben (Abbildung 7). Die Betrachtung der allgemeinen Struktur eines sekundären ($R^3 = H$, Abbildung 7) bzw. tertiären Amins ($R^3 = \text{Alkyl, Aryl}$, Abbildung 7) zeigt, dass Substituenten durch Bindungsbildung an drei verschiedenen Stellen des Moleküls eingeführt werden können (retrosynthetische Schnitte **a-c**, Abbildung 7).

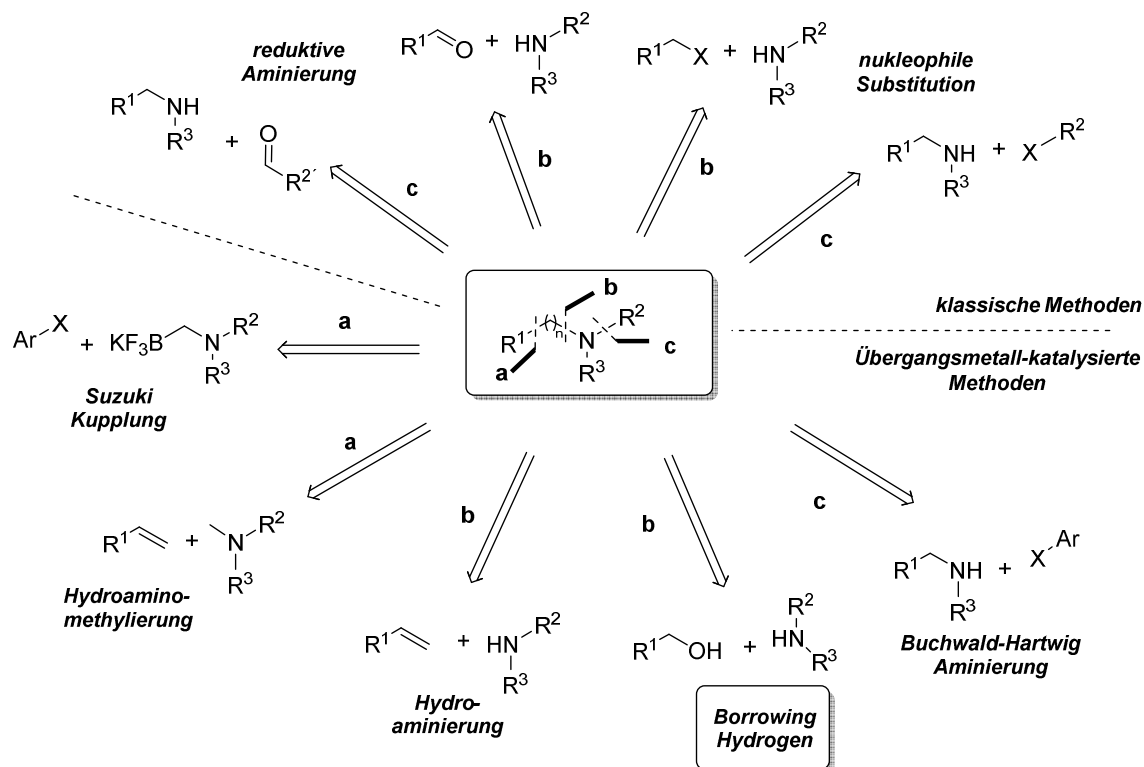


Abbildung 7: Klassische und Übergangsmetall-katalysierte Methoden zur Alkylierung bzw. Arylierung von Aminen.

Molander und Mitarbeiter beschrieben die selektive Synthese von Arylmethylen-Aminen, einer Klasse von Aminen, die in einer Vielzahl biologisch aktiver Moleküle auftritt, über eine Suzuki-Kreuzkupplung von Ammoniomethyltrifluoroboraten mit Arylhalogeniden.^[31] Durch Hydroaminomethylierung von Alkenen können dazu komplementär Methylgruppen in Methylaminen mit aliphatischen Resten kettenverlängert werden, wobei häufig durch Alkylierung am internen Ende der Doppelbindung des Alkens die entsprechenden verzweigten Produkte als Hauptprodukte entstehen.^[32] Diese Methylengruppe kann auch durch Reaktion des entsprechenden freien Amins unter Hydroformylierungsbedingungen in Anwesenheit von Synthesegas (CO/H_2) eingeführt werden.^[33] Eine weitere atomökonomische Variante zur Synthese von substituierten Aminen ist die Übergangsmetall-katalysierte Hydro-

aminierung von Alkenen, wobei hier das Amin direkt über das Stickstoffatom an die C-C-Doppelbindung des Alkens addiert.^[34] Hierbei können auch Alkine und Allene eingesetzt werden, die die entsprechenden Allylamine bzw. Imine als Produkte liefern. Die selektive Einführung von Arylresten ist durch Buchwald-Hartwig Aminierung von primären oder sekundären Aminen mit Arylhalogeniden oder -triflats möglich.^[30a,35] Basierend auf dem Prinzip der reduktiven Aminierung können nach dem sogenannten „Wasserstoff Autotransfer“ oder „Borrowing Hydrogen“ Konzept Alkohole als Alkylierungsreagenzien eingesetzt werden.^[36] In Anwesenheit von Übergangsmetall-Katalysatoren kann hierbei auf den stöchiometrischen Einsatz von Oxidations- und Reduktionsmitteln verzichtet werden. Einziges Nebenprodukt dieser Transformation ist Wasser.

1.3 Das „Wasserstoff Autotransfer“ bzw. „Borrowing Hydrogen“ Konzept

Alkohole sind aus verschiedenen industriell eingesetzten Prozessen aus Alkenen, Synthesegas oder durch Gärprozesse gut verfügbar.^[36d] Obwohl Alkohole an sich wenig reaktiv sind, sind sie aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit ein häufig genutztes Startmaterial für eine Reihe an chemischen Reaktionen. Um Alkohole als Alkylierungsmittel einsetzen zu können, wird die Hydroxylgruppe häufig in zusätzlichen Syntheseschritten in gute Abgangsgruppen wie Halogenide, Triflate, Mesylate etc. oder durch Oxidation in die entsprechende Carbonylverbindung überführt.

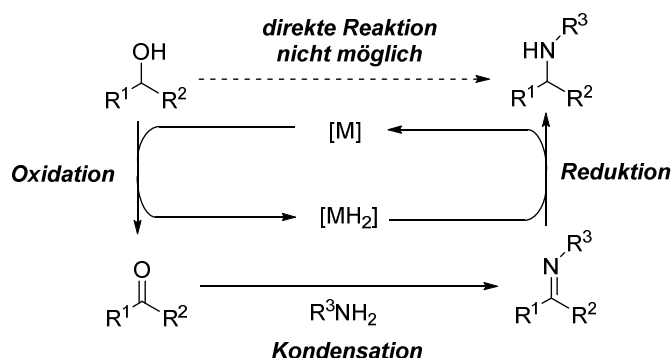


Abbildung 8: Alkylierung von Aminen nach dem „Wasserstoff Autotransfer“ bzw. „Borrowing Hydrogen“ Konzept.^[36]

Die *in situ* Aktivierung von Alkoholen via Dehydrogenierung durch Übergangsmetallkatalysatoren unter Bildung einer Metallhydrid-Spezies bietet hier eine interessante Alternative, um Alkohole direkt als Alkylierungsmittel einsetzen zu können. Die dabei entstehenden Carbonylverbindungen gehen in Anwesenheit von Aminen direkt eine

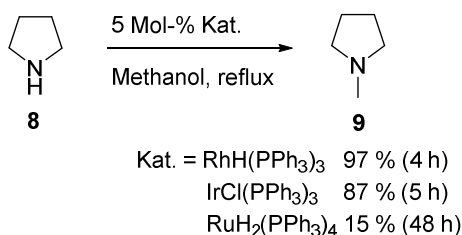
Kondensation zu den entsprechenden Iminen ein (Abbildung 8). Nach Reduktion dieser ungesättigten Intermediate durch die gebildete Metallhydrid-Spezies können so die entsprechenden alkylierten Amine erhalten werden.

Im Unterschied zur Transferhydrierungschemie wird hierbei der Alkohol nicht nur als Wasserstoffdonor, sondern auch als Substrat genutzt, wodurch die entsprechenden Prozesse mit hoher Atomökonomie ablaufen und Wasser als einziges Abfallprodukt entsteht. Der Katalysator „leiht“ sich dabei den Wasserstoff im ersten Schritt der Reaktion aus dem Substrat und transferiert ihn im letzten Schritt wieder zurück. Daher haben sich für dieses Konzept die Begriffe „Wasserstoff Autotransfer“ oder „Borrowing Hydrogen“ etabliert. Für diese Art der Reaktion werden hauptsächlich Iridium- und Ruthenium-Katalysatoren eingesetzt. Basierend auf diesem Konzept konnte bisher eine Reihe an verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Transformationen entwickelt werden, wobei dieses Reaktionsprinzip nicht auf die Verwendung von Alkoholen beschränkt ist. So konnten ebenfalls aliphatische Amine durch Dehydrogenierung aktiviert und somit als Alkylierungsmittel verwendet werden.^[36b,c]

1.3.1 Einsatz von Ruthenium-Komplexen als Katalysatoren zur Knüpfung von C-N-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen

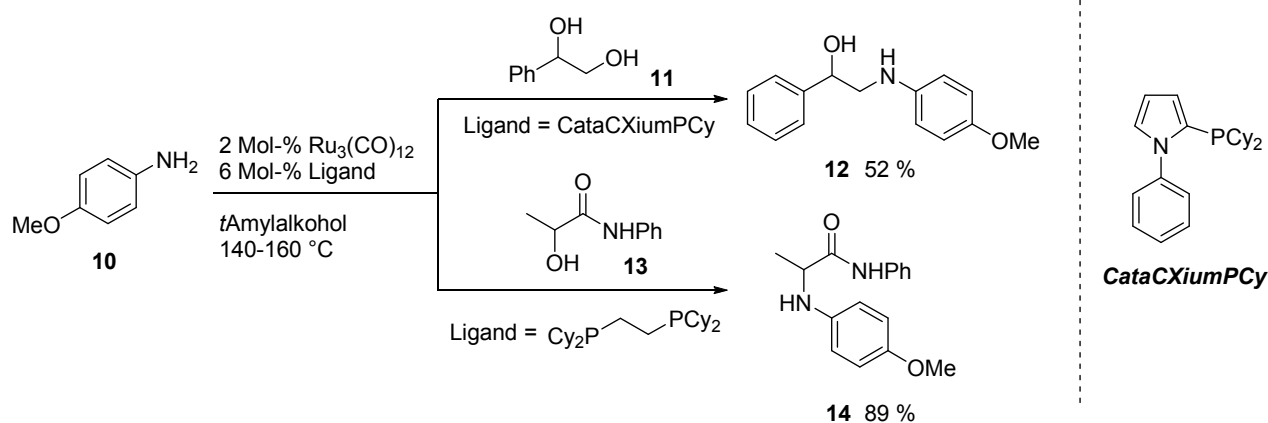
Das erste Beispiel einer homogen-katalysierten Alkylierung von Aminen mit Alkoholen wurde im Jahre 1981 beschrieben. *Grigg* und Mitarbeiter konnten unter Verwendung von $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ aliphatische Amine wie Pyrrolidin **8** mit primären Alkoholen *N*-alkylieren (Schema 4).^[37] Andere Metallkomplexe basierend auf Iridium oder Ruthenium zeigten ebenfalls eine katalytische Aktivität. So konnte *Murahashi* $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator zur Alkylierung von aliphatischen Aminen nutzen.^[38] Dazu komplementär beschrieb *Watanabe* die $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -katalysierte Alkylierung von aromatischen Aminen mit primären Alkoholen, wobei in Anwesenheit eines Überschusses an Alkohol eine zweifache Alkylierung zu den entsprechenden tertiären Aminen beobachtet wurde.^[39] Der Einsatz von $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ lieferte ein Katalysatorsystem, das auch bei Verwendung eines Überschusses an Alkohol eine hohe Selektivität zugunsten der Bildung von sekundären Aminen zeigte.^[40] In der Regel waren bei Einsatz dieser frühen Katalysatorsysteme hohe Temperaturen von 150-180 °C notwendig, um die *N*-alkylierten Produkte in guten Ausbeuten zu erhalten.

Schema 4: *N*-Alkylierung von Pyrrolidin **8** mit Methanol in Anwesenheit verschiedener Übergangsmetall-Katalysatoren nach Grigg^[37]



In jüngerer Vergangenheit wurden diese frühen Arbeiten von verschiedenen Arbeitsgruppen wieder aufgenommen. Mit neuen Katalysatorsystemen konnten die entsprechenden Reaktionen bei geringeren Temperaturen durchgeführt und das Substratspektrum erweitert werden. So konnte die Arbeitsgruppe um *Beller* vor allem die wesentlich weniger reaktiven sekundären Alkohole mit primären und sekundären aliphatischen Aminen in Anwesenheit einer Kombination aus Ru₃(CO)₁₂ und P(*o*-Tol)₃^[41] oder CataCXiumPCy^[42] umsetzen. Auch konnten anspruchsvollere Substrate wie *vic*-Diolen^[43] oder α -Hydroxyamiden^[44] nach weiterer Optimierung des Katalysatorsystems zu den entsprechenden Amin-Derivaten umgesetzt werden (Schema 5).

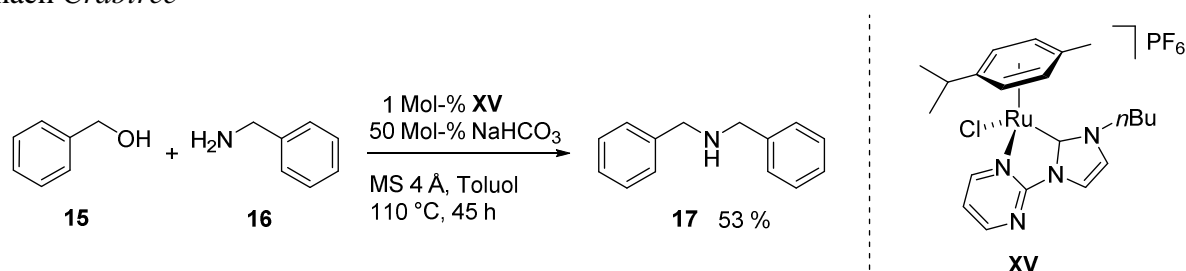
Schema 5: Aminierung von *vic*-Diolen und α -Hydroxyamiden nach *Beller*^[43,44]



Die Arbeitsgruppe um *Williams* entwickelte mit [Ru(*p*-Cymene)Cl₂]₂ in Kombination mit dppf oder DPEPhos ein Katalysatorsystem, das breite Anwendungsmöglichkeiten zuließ. So konnten sowohl primäre als auch sekundäre aromatische und aliphatische Amine mit primären und sekundären Alkoholen umgesetzt werden.^[45] Weiterhin konnten Sulfonamide mit primären Alkoholen alkyliert und aus einer Reihe von Diolen mit Aminen die entsprechenden *N*-Heterozyklen erhalten werden.

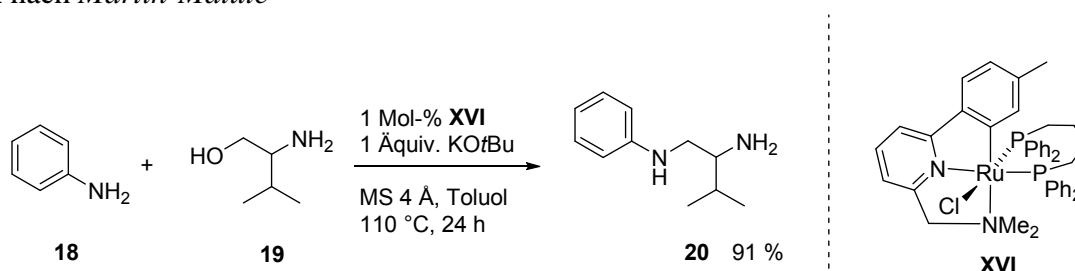
Neben dem Einsatz von *in situ* generierten Katalysatoren wurden ebenfalls einige definierte Ruthenium-Komplexe entwickelt, die in verschiedenen Alkylierungsreaktionen Anwendung fanden. So stellten *Crabtree* und Mitarbeiter Ruthenium-Komplexe mit bidentaten NHC-Liganden ausgehend von $[\text{Ru}(p\text{-Cymene})\text{Cl}_2]_2$ her, die in Anwesenheit von NaHCO_3 eine moderate Aktivität in der Reaktion von Benzylamin **16** mit Benzylalkohol **15** zeigten (Schema 6).^[46] Die analogen Iridium-Komplexe zeigten unter identischen Reaktionsbedingungen eine wesentlich höhere Reaktivität.

Schema 6: Alkylierung von Benzylamin **16** mit Benzylalkohol **15** mit Ru-NHC Komplex **XV** nach *Crabtree*^[46]



In Anwesenheit von 1 Mol-% des CNN-Ru-Pincer Komplexes **XVI** und stöchiometrischen Mengen an $\text{KO}t\text{Bu}$ konnten *Martín-Matute* und Mitarbeiter aromatische Amine mit primären Alkoholen alkylieren und aus Aminoalkoholen die entsprechenden Diamine herstellen (Schema 7).^[47] Komplexe dieser Art zeigten zuvor sehr hohe Aktivität in der Transferhydrierung von Ketonen.^[48]

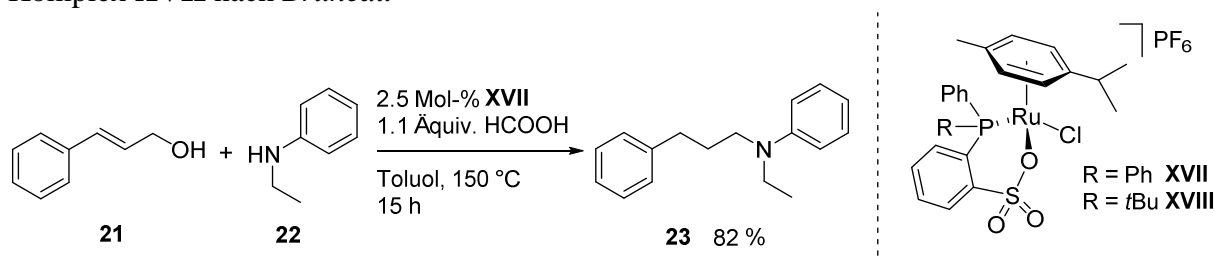
Schema 7: Alkylierung von Anilin **18** mit Aminoalkohol **19** mit CNN-Ru-Pincer Komplex **XVI** nach *Martín-Matute*^[47]



Die Reaktion von Allylalkoholen mit verschiedenen Aminen zu den entsprechenden gesättigten Alkylierungsprodukten wurde von *Bruneau* und Mitarbeitern unter Einsatz des Ruthenium-Komplexes **XVII** beschrieben (Schema 8).^[49] In Anwesenheit von Ruthenium-Komplexen tritt als Nebenreaktion zur Oxidation der Allylalkohole zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyden häufig die Isomerisierung zu den gesättigten Aldehyden auf.

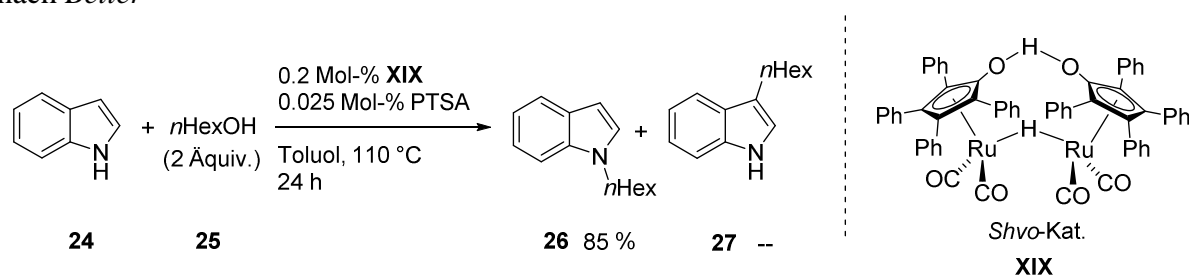
Daher wurde Ameisensäure als zusätzlicher Wasserstoff-Donor eingesetzt, um entstandene Allylamine vollständig zu den gesättigten Alkylierungsprodukten zu reduzieren.

Schema 8: Alkylierung von *N*-Ethylanilin **22** mit Zimtalkohol **21** mit Phosphin-Sulfonat-Ru-Komplex **XVII** nach *Bruneau*^[49]



Im Gegensatz zu prim\u00e4ren und sekund\u00e4ren Aminen besitzt das Stickstoffatom von Indolen lediglich eine schwache Nukleophilie. Eine Aktivierung des Stickstoffatoms durch Deprotonierung f\u00fchrt in der Regel zu einer C-3-Alkylierung des Indols.^[50] *Beller* und Mitarbeiter konnten jedoch durch Einsatz des *Shvo*-Katalysators **XIX**^[51] und katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfons\u00e4ure (PTSA) Indole selektiv *N*-alkylieren (Schema 9).^[52] Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass die Selektivit\u00e4t zu Gunsten der *N*-Alkylierung auf eine intermedi\u00e4re Transferhydrierung des Indols zum entsprechenden Indolin, Kondensation und anschließende Isomerisierung zur\u00fcckzuf\u00fchren ist.

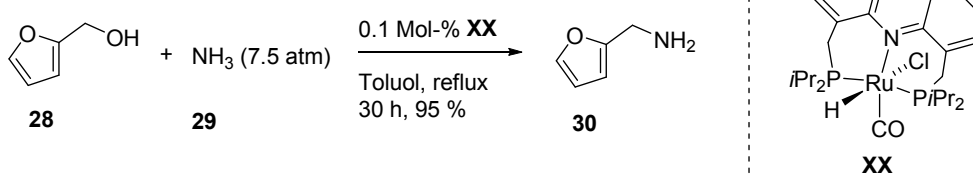
Schema 9: *N*-Alkylierung von Indol **24** mit *n*-Hexanol **25** mit dem *Shvo*-Katalysator **XIX** nach *Beller*^[52]



Industriell k\u00f6nnen verschiedene kurzkettinge Alkylamine in heterogen-katalysierten Prozessen aus Ammoniak und Alkoholen hergestellt werden.^[36d] Diese Prozesse verlaufen bei sehr hohen Temperaturen und hohem Druck und liefern dabei in der Regel Produktgemische verschiedenen Alkylierungsgrades. Mit einer Katalysatorladung von lediglich 0.1 Mol-% des PNP-Ru-Pincer Komplexes **XX** konnten *Gunanathan* und *Milstein* selektiv prim\u00e4re Amine durch Reaktion von prim\u00e4ren Alkoholen und Ammoniak in einem homogen-katalysierten Prozess herstellen (Schema 10).^[53] Mit dem zuvor optimierten Katalysatorsystem, bestehend aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Kombination mit mono- oder bidentaten Phosphin-Liganden konnten wenig

später die Arbeitsgruppen um *Vogt* und *Beller* auch sekundäre Alkohole^[54] und α -Hydroxyamide^[44] in die entsprechenden primären Aminderivate überführen. Diole und Hydroxyester ließen sich mit einem verbesserten Katalysatorsystem aus RuHCl(CO)(PPh₃)₃ und Ph-Xanthphos ebenfalls mit Ammoniak zu den entsprechenden Diaminen bzw. Aminoestern umsetzen.^[55]

Schema 10: Selektive Monoalkylierung von Ammoniak **29** mit Furfurylalkohol **28** mit PNN-Ru-Pincer-Komplex **XX** nach *Milstein*^[53]



1.3.2 Einsatz von Ruthenium-Komplexen als Katalysatoren zur Knüpfung von C-C-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen

Abgesehen von Imin-Kondensationen können die unter den „Wasserstoff-Autotransfer“ Bedingungen gebildeten Aldehyde und Ketone auch weitere, für Carbonylverbindungen typische, Kondensationsreaktionen eingehen. So konnte neben der Knüpfung von C-N-Bindungen auch eine Reihe an Transformationen zur Bildung neuer C-C-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen entwickelt werden. Die Arbeitsgruppen um *Cho*, *Yus* und *Ryu* konnten beispielsweise Alkohole nutzen, um Ketone in α -Position mit Hilfe von Ruthenium-Komplexen zu alkylieren (Abbildung 9). Dabei fand nach Dehydrogenierung des Alkohols durch den Katalysator eine intermediär ablaufende Aldol-Kondensation statt. Das so gebildete α,β -ungesättigte Keton wurde anschließend durch die im ersten Schritt der Reaktion generierte Metall-Hydrid-Spezies zum entsprechenden alkylierten Keton reduziert.

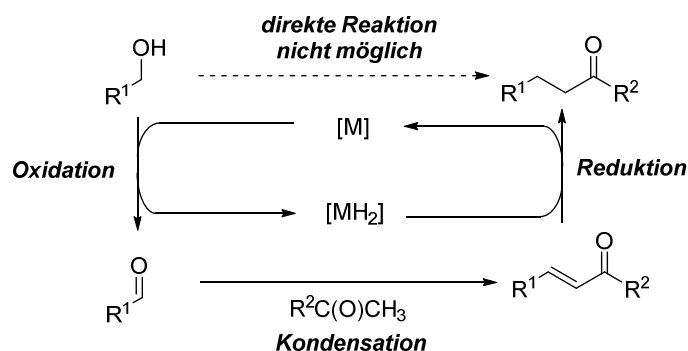
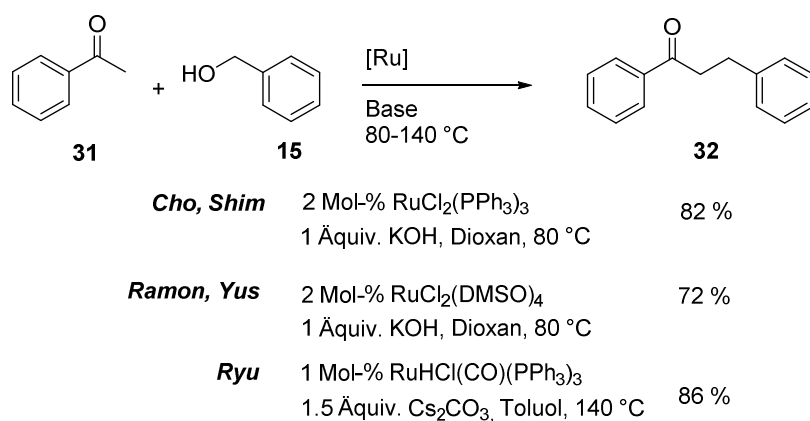


Abbildung 9: Alkylierung von Methyketonen nach dem „Wasserstoff Autotransfer“-Prinzip.^[36b,61]

In der Alkylierung von Acetophenon **31** mit Benzylalkohol **15** wurde eine Reihe gut verfügbarer Ruthenium-Komplexe wie $RuCl_2(PPh_3)_3$,^[56] $RuCl_2(DMSO)_4$ ^[57] oder $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ ^[58] in Kombination mit stöchiometrischen Mengen an Base eingesetzt (Schema 11). Der Zusatz an Base war notwendig, um die Carbonyl-Komponente durch Deprotonierung am α -Kohlenstoffatom in das entsprechende Enolat zu überführen und so für die Aldol-Kondensation zu aktivieren. Wurden statt Ketonen sekundäre Alkohole eingesetzt oder standen durch Zugabe eines Überschusses des primären Alkohols als Alkylierungsmittel zusätzliche Reduktionsäquivalente zur Verfügung, konnten die alkylierten Ketone in einem weiteren Ruthenium-katalysierten Transferhydrierungsschritt direkt zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden.^[57a,59,60]

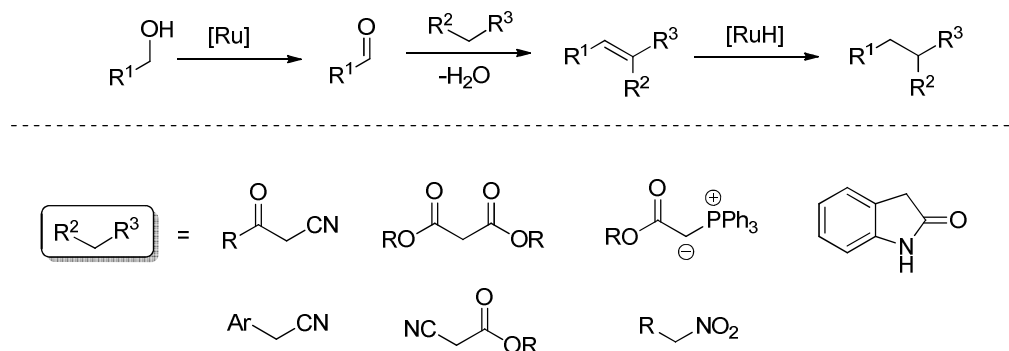
Schema 11: Ruthenium-katalysierte α -Alkylierung von Acetophenon **31** mit Benzylalkohol **15**^[56-58]



Diese Art der C-C-Bindungs-Knüpfung konnte ebenfalls in einer Reihe weiterer Reaktionen von Alkoholen mit verschiedenen C-H-aziden Verbindungen eingesetzt werden (Schema 12).^[36b,61] In Anwesenheit stöchiometrischer oder katalytischer Mengen an Base wurden die entsprechenden C-Nukleophile deprotoniert, um so eine *Knoevenagel*-artige

Kondensation mit den *in situ* gebildeten Aldehyden einzugehen. Die entstandenen ungesättigten Intermediate wurden abschließend zu den alkylierten Produkten reduziert.

Schema 12: Ruthenium-katalysierte Alkylierung verschiedener C-H-azider Verbindungen mit Alkoholen^[36b,61]



Die Möglichkeiten zur C-C-Bindungsbildung nach Aktivierung eines Alkohols durch Dehydrogenierung sind nicht auf Kondensationsreaktionen beschränkt. Die Arbeitsgruppe um *Krische* entwickelte eine Reihe Ruthenium- und Iridium-katalysierter Prozesse in denen eine C-C-Bindung nach Hydrometallierung einer C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindung durch die gebildete Metallhydrid-Spezies geknüpft wird.^[62] Die so entstandene Allyl- bzw. Vinyl-Ruthenium-Spezies addiert anschließend im Sinne einer 1,2-Addition an den im ersten Schritt entstandenen Aldehyd (Abbildung 10).

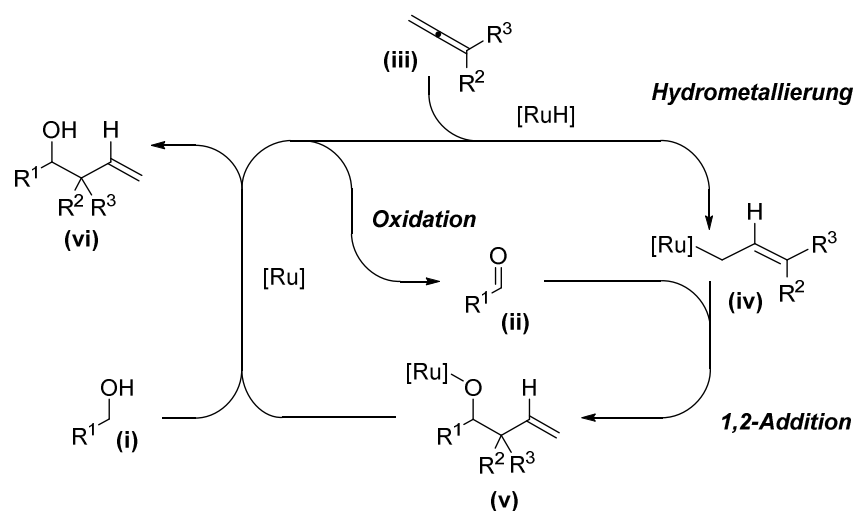
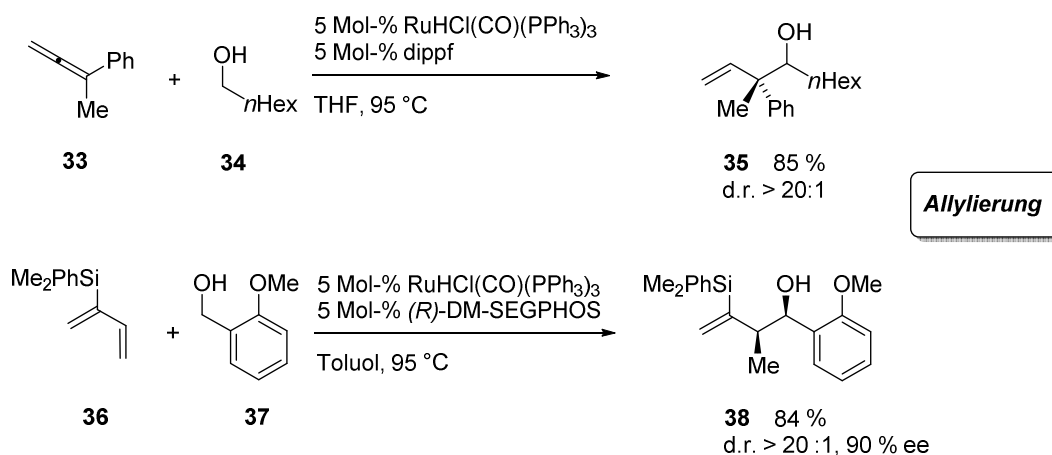


Abbildung 10: Postulierter Mechanismus der Ruthenium-katalysierten Hydro-Hydroxyalkylierung eines Allens mit einem Alkohol nach *Krische*.^[62]

Im Sinne solch einer Hydro-Hydroxyalkylierung konnten Allene und Butadien-Derivate zu Homoallylalkoholen umgesetzt werden. In beiden Fällen konnten die Produkte mit hohen

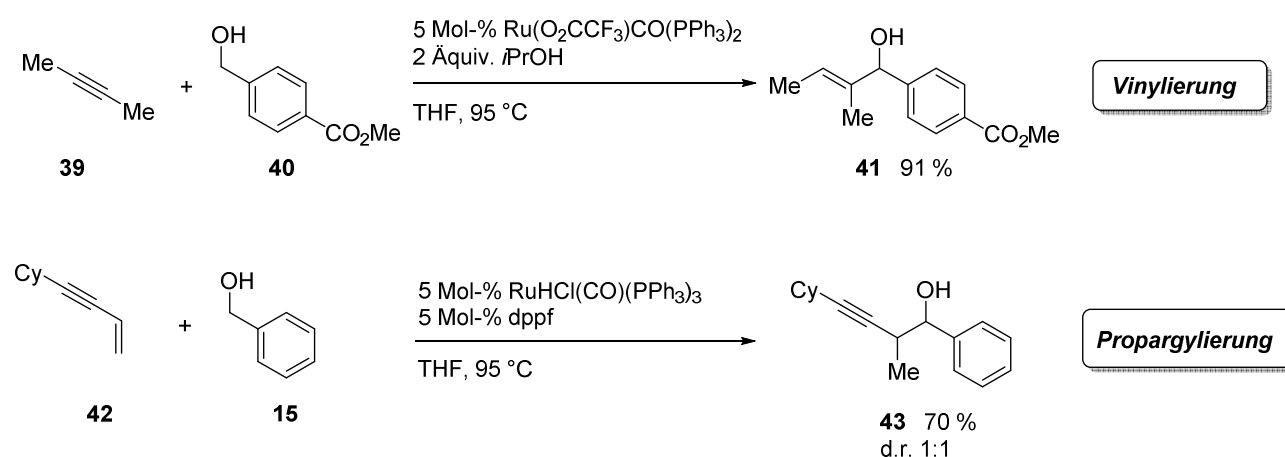
Diastereoselektivitäten und bei Einsatz von 2-Silylbutadienen auch mit hohen Enantiomerenüberschüssen erhalten werden (Schema 13).

Schema 13: Ruthenium-katalysierte Hydro-Hydroxyalkylierung von Allenen und Butadienen mit Alkoholen nach *Krische*^[62]



Die Hydro-Hydroxyalkylierung von Alkinen mit primären Alkoholen lieferte die entsprechenden Allylalkohole. Es zeigte sich, dass diese bei hohen Temperaturen leicht Wasserstoff abspalteten und so zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Ketonen reagierten. Durch Zugabe von *i*PrOH als weiterem Wasserstoffdonor konnten jedoch auch die Allylalkohole als Hauptprodukte isoliert werden (Schema 14).

Schema 14: Ruthenium-katalysierte Hydro-Hydroxyalkylierung von Alkinen und Eninen mit Alkoholen nach *Krische*^[62]



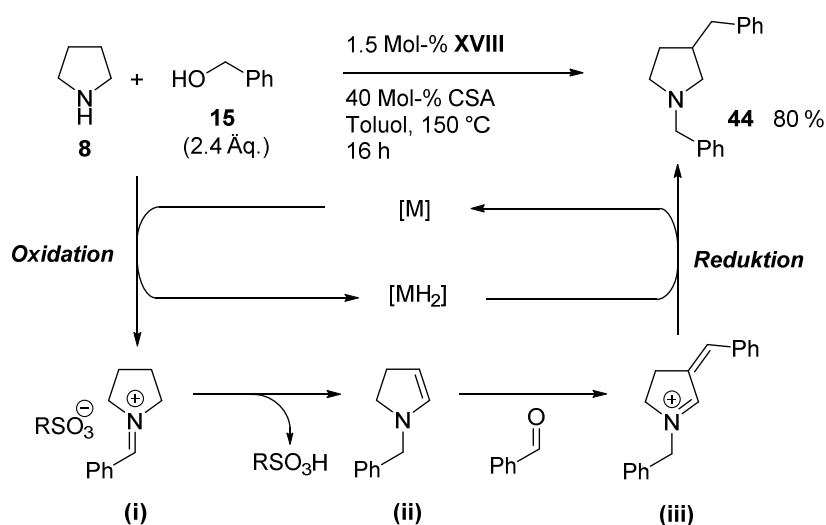
Die Ruthenium-katalysierte Addition von primären Alkoholen an Enine lieferte die entsprechenden propargylierten Produkte. Durch diese Art der Hydro-Hydroxyalkylierung von Allenen, Butadienen, Alkinen und Eninen konnten die entsprechenden allylierten,

vinylierten oder propargylierten Produkte erhalten werden, die formal der Addition der entsprechenden Organometall-Reagenzien an Aldehyde entsprechen. Hier konnte jedoch auf den stöchiometrischen Einsatz solcher Reagenzien verzichtet werden.

1.3.3 Einsatz von Ruthenium-Komplexen als Katalysatoren zur kaskadenartigen Knüpfung von C-N- und C-C-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen

Bruneau und Mitarbeiter konnten das Konzept des „Wasserstoff Autotransfers“ nutzen, um in einer Ruthenium-katalysierten Kaskadenreaktion sowohl eine neue C-N- als auch eine neue C-C-Bindung aufzubauen. In Anwesenheit des Phosphin-Sulfonat-Ruthenium Komplexes **XVIII** (Schema 8) fand während der Reaktion von Pyrrolidin **8** mit Benzylalkohol **15** neben der *N*-Alkylierung auch die Alkylierung in C-3-Position des Pyrrolidinrings zu **44** statt (Schema 15).^[63] Nach Zugabe katalytischer Mengen an Camphersulfonsäure (CSA) konnten diese bisalkylierten Produkte als Hauptprodukte erhalten werden. Die erhöhte Selektivität zu Gunsten des bisalkylierten Produktes in Anwesenheit von CSA wurde von den Autoren durch eine Stabilisierung des intermediär gebildeten Iminiumions (**i**) durch das Camphersulfonat erklärt. Aus dem Iminiumion (**i**) konnte sich durch Abspaltung von Camphersulfonsäure das Enamin (**ii**) bilden, das anschließend den *in situ* gebildeten Aldehyd nukleophil angriff. Nach Kondensation wurde das ungesättigte Intermediat (**iii**) zu dem bisalkylierten Produkt reduziert.

Schema 15: *N*- und C-3-Bisalkylierung von Pyrrolidin **8** mit Benzylalkohol **15** mit Phosphin-Sulfonat-Ru Komplex **XVIII** nach *Bruneau*^[63]

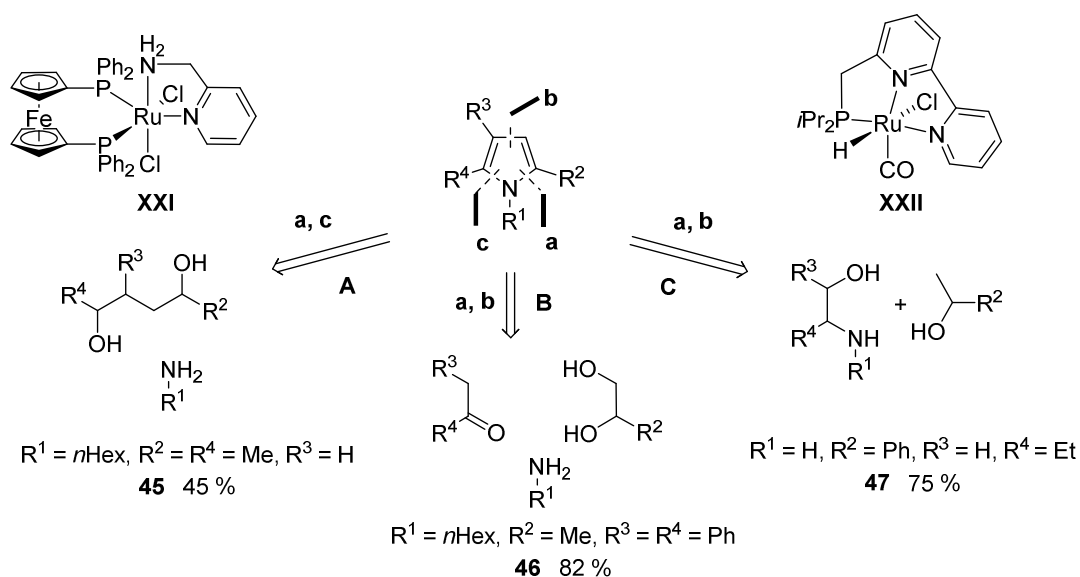


1.3.4 Einsatz von Ruthenium-Komplexen als Katalysatoren zur Synthese von *N*-Heterozyklen durch Knüpfung von C-N- und C-C-Bindungen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen

Basierend auf dem Konzept der C-N- und C-C-Bindungsbildung unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen, konnte eine Reihe Stickstoff-haltiger Heterozyklen wie Indole, Chinoline oder Benzimidazole etc. aus Alkoholen und Aminen in Anwesenheit verschiedener Ruthenium-Katalysatoren hergestellt werden.^[36b,c]

In der Arbeitsgruppe um *Crabtree* wurde eine Reihe von Ru-Diamin-Diphosphin Komplexen entwickelt, von denen **XXI** in einer *Knorr*-artigen Kondensation von 2,5-Hexandiol mit Alkylaminen genutzt werden konnte, um die entsprechenden *N*-alkylierten 2,5-disubstituierten Pyrrole zu erhalten (Schema 16, **A**).^[64] Durch Dreikomponenten-Kupplung von Ketonen, primären Aminen und *vic*-Diolen konnten *Beller* und Mitarbeiter in Anwesenheit einer Kombination aus Ru₃(CO)₁₂ und Ph-Xanthphos *N*-alkylierte Pyrrole mit verschiedenen Substitutionsmustern herstellen (Schema 16, **B**).^[65] *Milstein* und Mitarbeiter beschrieben eine direkte Synthese von 2,5-disubstituierten Pyrrolen aus β -Aminoalkoholen und sekundären Alkoholen unter Einsatz des PNNN-Ru-Pincer Komplexes **XXII** (Schema 16, **C**).^[66] In diesen beiden Beispielen, die beide auf der Synthesestrategie der *Paal-Knorr*-Pyrrol-Synthese beruhen, konnte die Knüpfung einer C-N- und einer C-C-Bindung unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen miteinander gekoppelt werden.

Schema 16: Ruthenium-katalysierte Synthese von Pyrrolen ausgehend von Alkoholen und Aminen



Reaktionsbedingungen: **A** 1.5 Mol-% **XXI**, 9 Mol-% HCOONa, 125 °C, 16 h; **B** 1 Mol-% Ru₃(CO)₁₂, 3 Mol-% Ph-Xanthphos, 20 Mol-% K₂CO₃, *t*Amylalkohol, 130 °C, 18 h; **C** 0.5 Mol-% **XXII**, 50 Mol-% KO^{*t*}Bu, Toluol, 110 °C, 24 h.

Allgemein bleibt hier festzuhalten, dass nach Aromatisierung der entsprechenden Pyrrolsysteme der aus den Alkoholen freigesetzte Wasserstoff hier nicht wieder auf das Substrat übertragen wird, sondern als molekularer Wasserstoff (H_2) frei wird. Daher handelt es sich hierbei nicht um redoxneutrale, sondern um dehydrogenierende und damit oxidative Prozesse.

1.4 Struktur und Eigenschaften des Biopolymers Lignin

Lignin ist ein natürlich vorkommendes Biopolymer, das zusammen mit Cellulose und Hemicellulose den Hauptbestandteil der Zellwände verholzter Pflanzen bildet. Während Cellulose und Hemicellulose als reißfeste und biegsame Fasern für die Flexibilität verantwortlich sind, dient Lignin als Stützmaterial vor allem für die mechanische Beständigkeit des Biomaterials. Die dreidimensionale Polymerstruktur des Lignins besteht aus Phenylpropan-Monomeren, die eine unterschiedliche Zahl an Methoxygruppen tragen. Man geht davon aus, dass die Biosynthese des Lignins auf die radikalische Polymerisation der drei sogenannten Monolignole Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol zurückzuführen ist (Abbildung 11).^[67]

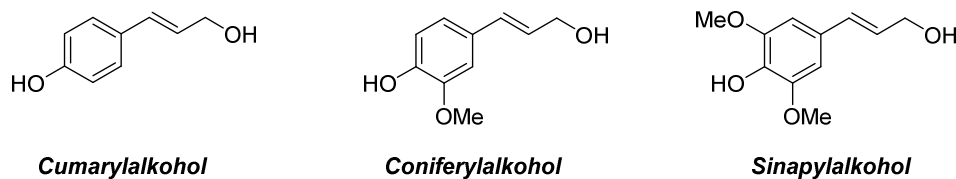


Abbildung 11: Monomere des Biopolymers Lignin (Monolignole).

Der Anteil an Lignin und dessen genaue Zusammensetzung variiert je nach Art der Pflanze. Das Lignin von Nadelhölzern besteht hauptsächlich aus Coniferyleinheiten, während das der Laubhölzer zu etwa gleichen Teilen aus Coniferyl- und Sinapyleinheiten besteht. Das Lignin in teilweise verholzten Gräsern weist einen hohen Anteil an Cumaryleinheiten und Sinapyleinheiten auf. Die einzelnen Monomerbausteine sind durch eine Reihe verschiedener Bindungen miteinander verknüpft, wobei die β -O-4-Bindung mit ca. 50-60 % den Großteil dieser Bindungen ausmacht (Abbildung 12).^[67-69]

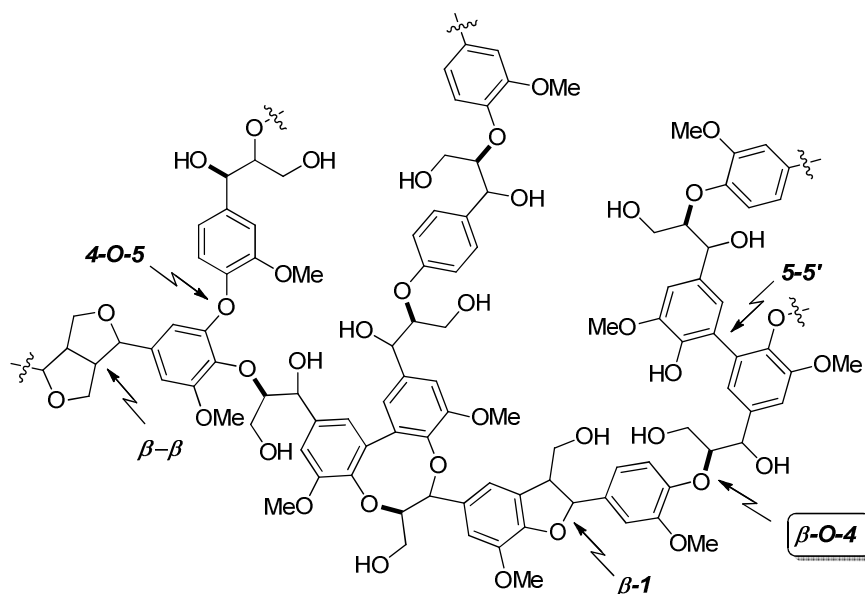


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Ausschnitts aus der Struktur des Lignins.

Lignin fällt in großen Mengen vor allem als Nebenprodukt bei der Papier- und Zellstoffproduktion an. Obwohl die anfallenden Mengen an Lignin bisher in nur sehr geringem Umfang als Brennstoff zur Energiegewinnung sowie zur Herstellung verschiedener Aromaten-haltiger Chemikalien genutzt werden,^[68] wird der Verwendung von Lignin als nachwachsendem Rohstoff zur Herstellung von Kraftstoffen und Feinchemikalien ein bedeutendes Potential eingeräumt.^[69]

1.5 Übergangsmetall-katalysierte Spaltung von Lignin-Modellverbindungen

Aufgrund der komplexen und uneinheitlichen Struktur des Lignins werden häufig Modellverbindungen eingesetzt, um die Spaltung der unterschiedlichen Bindungsmotive innerhalb des Biopolymers zu untersuchen.^[69a] Häufig enthalten diese Modellverbindungen nur einen repräsentativen Bindungstyp, wodurch einfacher Erkenntnisse über die Reaktivität der einzelnen Verknüpfungen erhalten werden können und die Analytik der entstehenden Produkte erleichtert wird. Typische Modellverbindungen für die am häufigsten auftretende Verknüpfung innerhalb des Lignins, der β -O-4-Verknüpfung, sind in Abbildung 13 dargestellt.

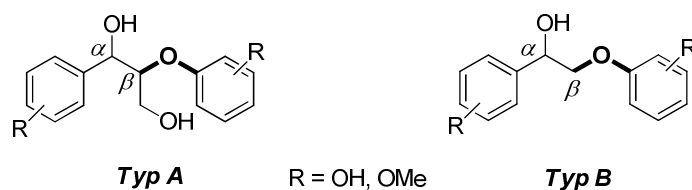
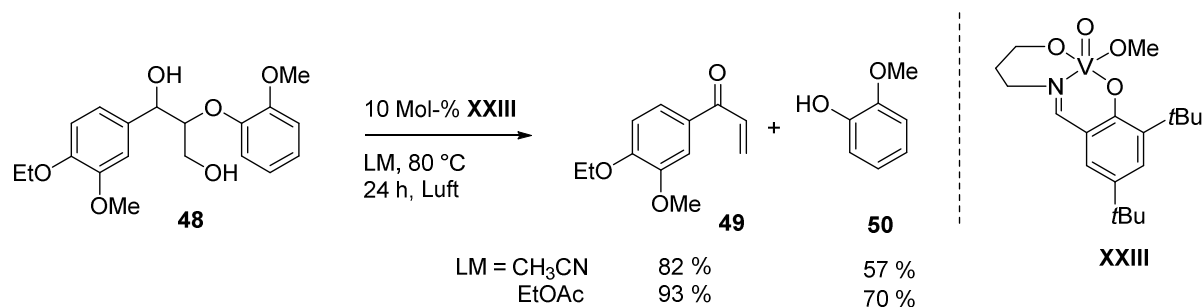


Abbildung 13: Modellverbindungen der β -O-4-Verknüpfung innerhalb der Ligninstruktur.

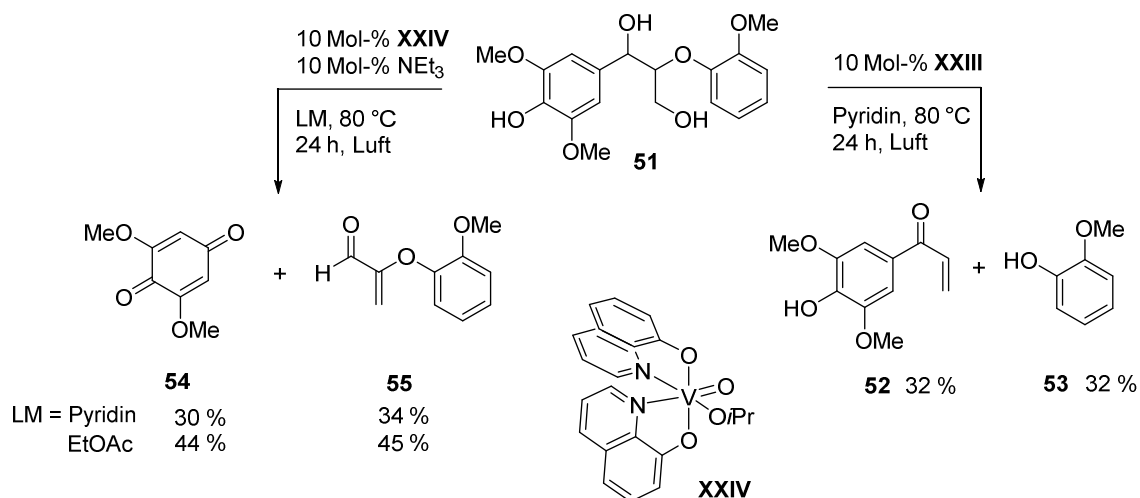
Die Aktivierung von an sich nicht reaktiven chemischen Bindungen wie C-H, C-C aber auch C-O-Bindungen stellt eine der großen Herausforderungen der Übergangsmetall-Katalyse dar. *Son* und *Toste* konnten unter Einsatz des Vanadium-Oxo-Komplexes **XXIII** die β -O-4-Bindungen in der nicht-phenolischen Lignin-Modellverbindung **48** des Typs **A** unter aeroben Bedingungen spalten (Schema 17).^[70] Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass die Anwesenheit von Luft nicht entscheidend für die Reaktion ist und die Reaktion damit unter redoxneutralen Bedingungen vermutlich als Radikalprozess abläuft. Allerdings konnten die Spaltungsprodukte **49** und **50** unter aeroben Bedingungen in höheren Ausbeuten erhalten werden. Ebenso zeigte sich, dass die **XXIII**-katalysierte Spaltung von **48** die Spaltungsprodukte bei Verwendung von Ethylacetat statt Acetonitril als Lösungsmittel in ebenfalls verbesserten Ausbeuten lieferte.

Schema 17: **XXIII**-katalysierte Spaltung der Lignin-Modellverbindung **48**



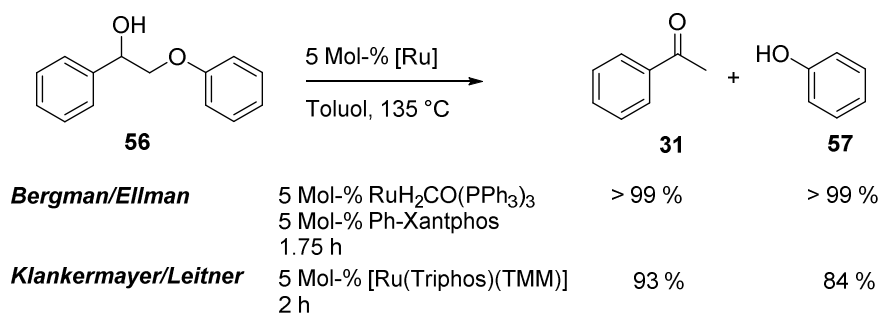
Bei dem Einsatz des Komplexes **XXIII** in der Spaltung der phenolischen Lignin-Modellverbindung **51** des Typs **A** konnten *Hanson* und Mitarbeiter die entsprechenden β -C-O-Spaltungsprodukte **52** und **53** in moderaten Ausbeuten erhalten (Schema 18).^[71] Interessanterweise wurde bei Verwendung des Vanadium-Oxo-Komplexes **XXIV** nicht die β -C-O-Bindung sondern die C_{Alkyl}-C_{Aryl}-Bindung in **51** gespalten. Diese Art der Bindungsspaltung wurde bisher lediglich bei Verwendung von Cobalt-Salen-Komplexen beobachtet.^[72] Auch hier zeigte die Anwesenheit von Ethylacetat als Lösungsmittel einen positiven Einfluss auf die erhaltenen Ausbeuten der Spaltungsprodukte **54** und **55**.

Schema 18: Vanadium-katalysierte Spaltung der Lignin-Modellverbindung **51** mit Komplex **XXIII** (C-O-Spaltung) und Komplex **XXIV** (C-C-Spaltung)



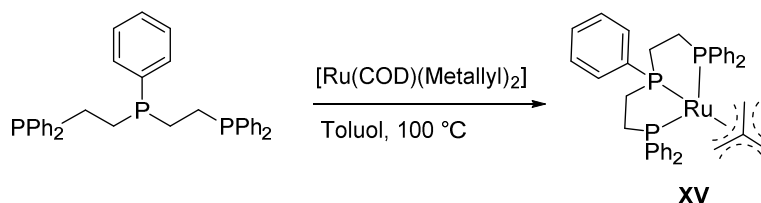
Eine Ruthenium-katalysierte Spaltung der β -C-O-Bindung in 2-Aryloxy-1-arylethanolen als Typ **B** Lignin-Modellverbindungen wurde von *Bergman* und *Ellman* beschrieben.^[73] Die Kombination von 5 Mol-% RuH₂CO(PPh₃)₃ und Ph-Xantphos lieferte die Spaltungsprodukte Acetophenon und Phenol in Ausbeuten von über 99 % (Schema 19).

Schema 19: Ruthenium-katalysierte Spaltung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** nach *Bergman/Ellman* und *Klankermayer/Leitner*^[73,74]



Klankermayer und *Leitner* beschrieben später die Synthese von [Ru(Triphos)(TMM)]-Komplexen (Schema 20), die sich ebenfalls als effiziente Katalysatoren in dieser Reaktion erwiesen.^[74] Bei Verlängerung der Reaktionszeit von 2 auf 20 h war mit diesem Katalysatorsystem eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 100 °C möglich.

Schema 20: Synthese des [Ru(Triphos)(TMM)]-Komplexes **XV** nach *Klankermayer* und *Leitner*^[74]



Der von *Bergman* und *Ellman* vorgeschlagene Mechanismus zur Spaltung der β -C-O-Bindung in 2-Phenoxy-1-phenylethanol (**i**), verläuft über ein vorgelagertes Ruthenium-katalysiertes Gleichgewicht des 2-Phenoxy-1-phenylethanol (**i**) und des entsprechenden Ketons (**ii**) (Abbildung 14). Nach C-O-Insertion des Ruthenium-Komplexes (**iii**) in die β -C-O-Bindung erfolgt die Hydrierung des gebildeten Ruthenium-Enolats (**iv**) unter Freisetzung von Acetophenon. Durch reduktive Eliminierung von Phenol aus der Aryloxy-Ruthenium-Hydridspezies (**v**) wird der aktive Katalysator zurückgebildet. Diese Ruthenium-katalysierte Tandem-Dehydrierung-C-O-Bindungsspaltung verläuft ebenfalls unter redoxneutralen Bedingungen und stellt eine intramolekulare Version des in Kapitel 1.3 beschriebenen „Borrowing Hydrogen“- oder „Wasserstoff Autotransfer“-Konzepts dar.

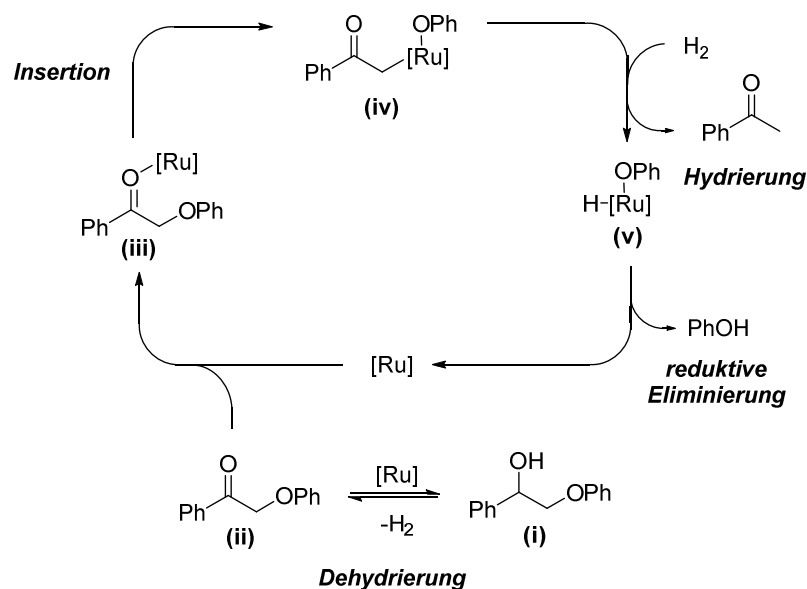


Abbildung 14: Mechanismus der Ruthenium-katalysierten β -C-O-Spaltung in 2-Phenoxy-1-phenylethanol nach *Bergman* und *Ellman*.^[73]

2 Problemstellung

Wie in Kapitel 1.1.1 beschrieben, dienen Übergangsmetall-Komplexe mit nicht-porphyrinogenen Tetraamin-Liganden häufig als Modellkomplexe für Rieske-Typ Oxygenasen. Ausgehend von der in Abbildung 15 gezeigten Ligandenstruktur wurden bisher eine Reihe an Eisen und Mangan-Komplexen hergestellt und in verschiedenen Oxidationsreaktionen eingesetzt. Im Gegensatz dazu gibt es für die Synthese der entsprechenden Ruthenium-Komplexe und deren katalytische Anwendung kaum Beispiele. Das Ziel dieser Arbeit war es daher, Ruthenium-Komplexe ausgehend von einer solchen Ligandenstruktur herzustellen (Abbildung 15) und diese auf ihre katalytische Aktivität zu untersuchen.

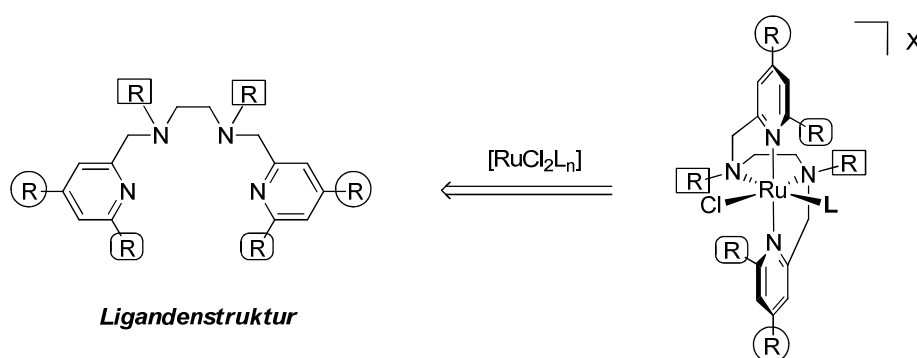
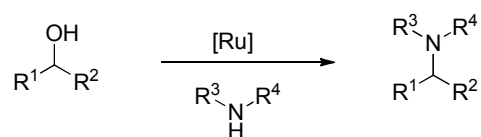


Abbildung 15: Ruthenium-Komplexe ausgehend von der Ligandenstruktur eines tetradentaten Amino-Pyridin-Liganden.

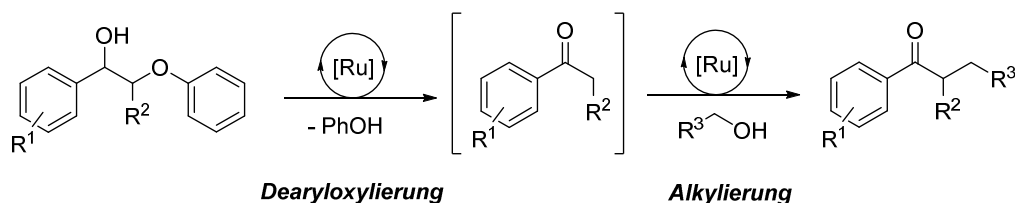
Dabei sollten sterische und elektronische Einflüsse am Ligandengerüst des tetradentaten Amin-Liganden sowie der Einfluss des monodentaten Liganden **L** und des Gegenions **X** auf die Komplexbildung und die Katalyseaktivität untersucht werden. Die elektronischen Einflüsse verschiedener Substituenten am tetradentaten Amin-Liganden und die Einflüsse des monodentaten Liganden **L** sollten weiterhin mittels Cyclovoltammetrie-Messungen quantifiziert und mittels DFT-Methoden mit den elektronischen Eigenschaften der einzelnen Komplexe korreliert werden.

Metall-Komplexe, die tetradentate Amin-Liganden enthalten, fanden vielfältige Anwendung in Übergangsmetall-katalysierten chemischen Transformationen (vgl. Kapitel 1.1.2). So beschrieben *Che* und *Wong* die elektrochemische Oxidation von Benzylalkohol und Methanol in Anwesenheit katalytischer Mengen eines strukturell sehr ähnlichen Komplexes.^[18] Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollten die hergestellten Ruthenium-Komplexe als Katalysatoren in der Alkylierung von Aminen mit Alkoholen eingesetzt werden (Schema 21), die ebenfalls über eine intermediäre Oxidation eines Alkohols verläuft.

Schema 21: Ru-katalysierte Alkylierung von Aminen mit Alkoholen

Die Alkylierung von Aminen mit Alkoholen nach dem „Wasserstoff Autotransfer“ Konzept stellt eine umweltfreundliche Alternative zu klassischen Alkylierungsmethoden dar, da Wasser als einziges Abfallprodukt anfällt. Auch wenn auf diesem Gebiet in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht wurden und durch den Einsatz neuer Katalysatorsysteme das Substratspektrum wesentlich erweitert werden konnte, sind weiterhin relativ hohe Reaktionstemperaturen und teilweise hohe Katalysatorladungen notwendig, um eine zufriedenstellende Reaktivität zu erhalten. Deshalb ist die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme von großem Interesse, um in Hinblick auf eine höhere funktionelle Gruppen-Toleranz Reaktionen bei mildereren Bedingungen ablaufen lassen zu können.

Die Verwertung von Lignin als nachwachsendem Rohstoff zur Herstellung von Kraftstoffen und aromatischen Feinchemikalien erlangt wie in Kapitel 1.4 beschrieben immer größere Aufmerksamkeit. Dazu muss die polymere Struktur des Lignins zunächst in niedermolekulare Bausteine zerlegt werden. Um dies möglichst effizient umzusetzen, sollten im zweiten Teil dieser Arbeit neben dem entwickelten Katalysatorsystem auch eine Reihe gut verfügbarer Ruthenium-Komplexe in der Spaltung der β -C-O-Bindung in verschiedenen 2-Aryloxy-1-arylethanol, die als Lignin-Modellverbindungen dienen, eingesetzt werden. Diese Reaktion entspricht einer intramolekularen Version eines in Kapitel 1.3 beschriebenen „Wasserstoff Autotransfer“-Prozesses.

Schema 22: Ru-katalysierte alkylierende Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivaten

Um ausgehend von den im Lignin auftretenden Strukturmotiven neue Strukturen aufzubauen, sollte die Verwendung dieser Komplexe nicht ausschließlich zur Spaltung der β -C-O-Bindung dienen, sondern durch Kopplung zweier sequentieller Ruthenium-katalysierter „Wasserstoff Autotransfer“ Schritte auch eine direkte α -Alkylierung des gebildeten Acetophenons nach Zugabe eines primären Alkohols ermöglichen (Schema 22).

3 Synthese der Amino-Pyridin-Ruthenium-Komplexe

3.1 Synthese der Liganden

Als Ausgangspunkt zur Entwicklung eines neuen, auf der in Abbildung 16 dargestellten Liganden-Grundstruktur basierenden, Katalysatorsystems sollten zunächst verschiedene tetradentate Amino-Pyridin-Liganden synthetisiert werden. Durch Einfügen verschiedener Pyridin-Derivate sowie verschiedener Substituenten an den Stickstoffatomen des Ethylendiamin-Rückgrates können die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden beeinflusst werden. Der Einfluss verschiedener Substituenten am Liganden sollte anschließend auf die Bildung entsprechender Ruthenium-Komplexe und auf deren katalytische Aktivität untersucht werden.

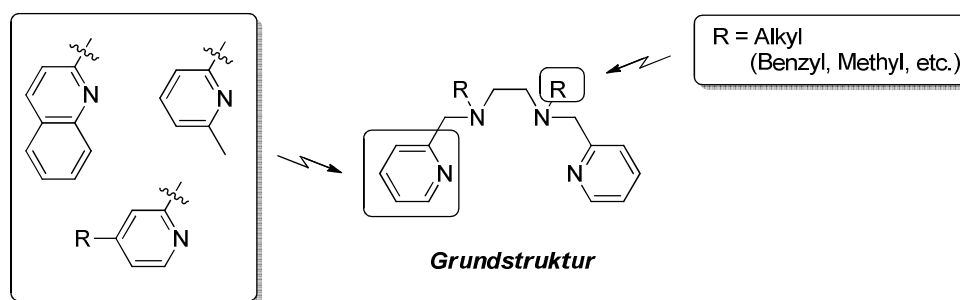
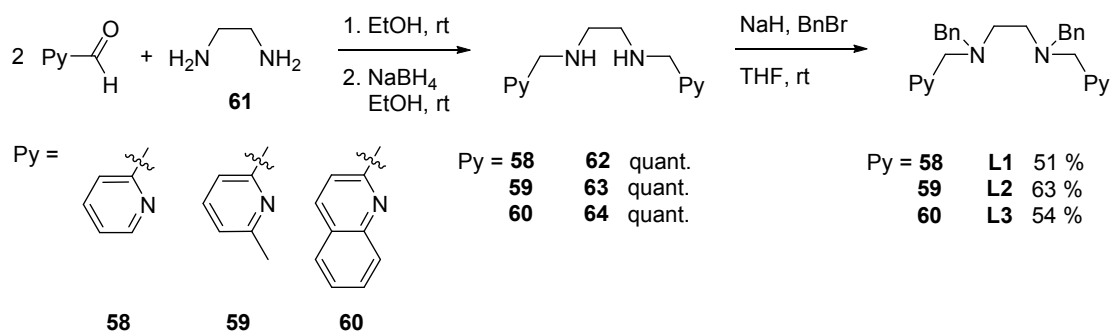
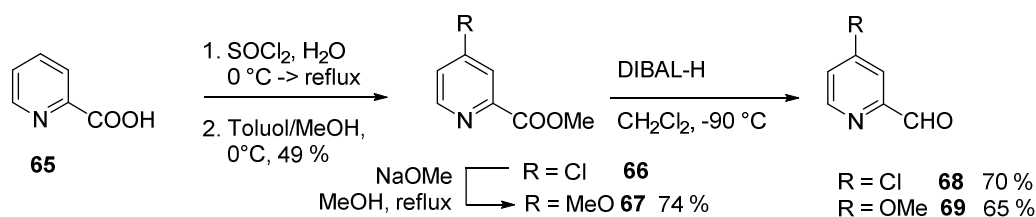


Abbildung 16: Variation der Grundstruktur des tetradentaten Amin-Liganden.

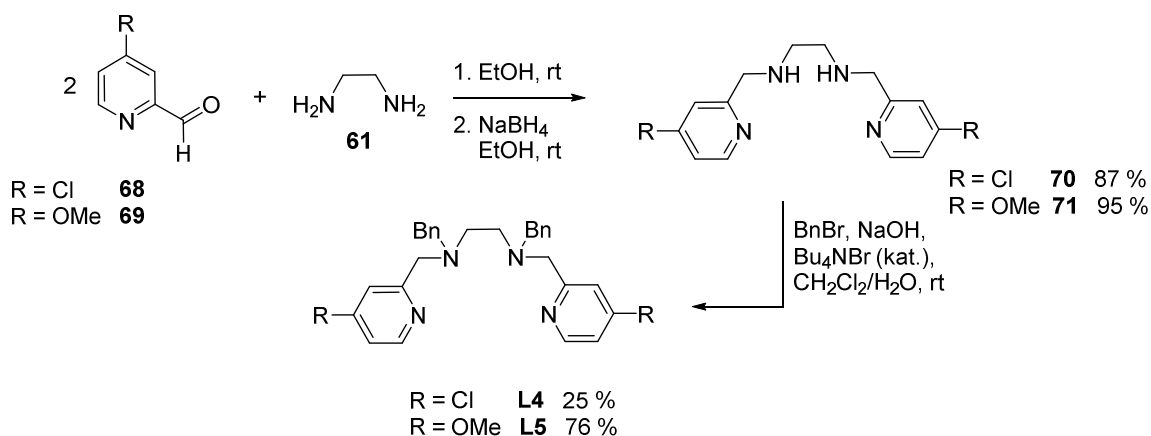
Basierend auf den Arbeiten von *Fraser* wurden die literaturbekannten *N*-Benzyl-substituierten Liganden **L1** bis **L3** hergestellt (Schema 23).^[29a,75] Ausgehend von 2 Äquivalenten der kommerziell erhältlichen Derivate des Pyridin-2-carbaldehyds **58-60**, wurden diese zunächst in einer reduktiven Aminierung in quantitativen Ausbeuten zu den sekundären Amin-Derivaten **62-64** umgesetzt. Die anschließende Benzylierung am Ethylendiamin-Rückgrat zu den Liganden **L1** bis **L3** erfolgte mit Benzylbromid nach vorheriger Deprotonierung der sekundären Stickstoffatome mit Natriumhydrid.

Schema 23: Synthese der *N*-Benzyl-substituierten Liganden **L1** bis **L3**^[29a,75]

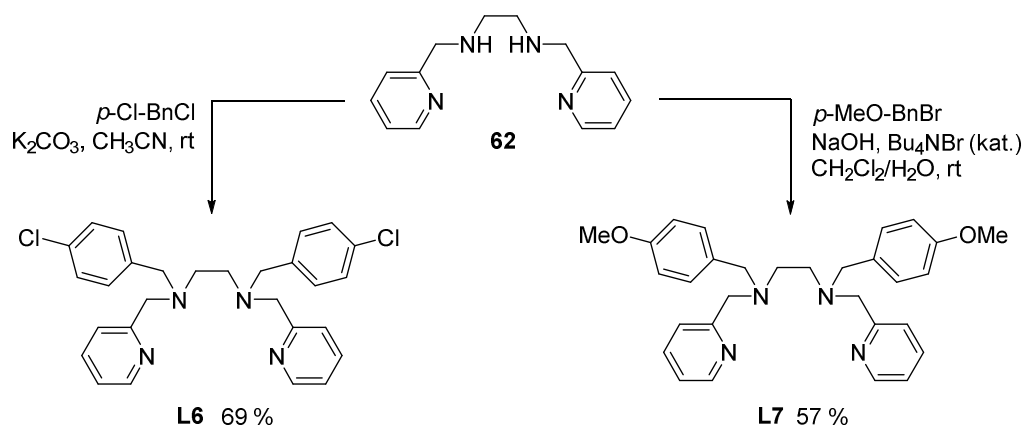
Um verschiedene Reste in 4-Position der Pyridine im Liganden einführen zu können, wurden zunächst die entsprechend in 4-Position substituierten Pyridin-2-carbaldehyde **68** und **69** ausgehend von α -Picolinsäure **65** nach einer modifizierten Vorschrift von *Donohoe et al.* hergestellt (Schema 24).^[76] Die Reaktion von α -Picolinsäure **65** mit Thionylchlorid in Anwesenheit von Wasser ergab zunächst 4-Chlorpicolinsäurechlorid, welches direkt mit Methanol in den entsprechenden Methylester **66** überführt wurde.^[77] Durch nukleophile aromatische Substitution mit NaOMe in Methanol konnte aus diesem 4-Methoxypyridin-2-carbonsäuremethylester **67** hergestellt werden. Die beiden 4-substituierten Pyridin-2-carbonsäuremethylester **66** und **67** wurden anschließend mit DIBAL-H zu den entsprechenden Aldehyden **68** und **69** reduziert.

Schema 24: Synthese der 4-substituierten Pyridin-2-carbaldehyde **68** und **69**^[76,77]

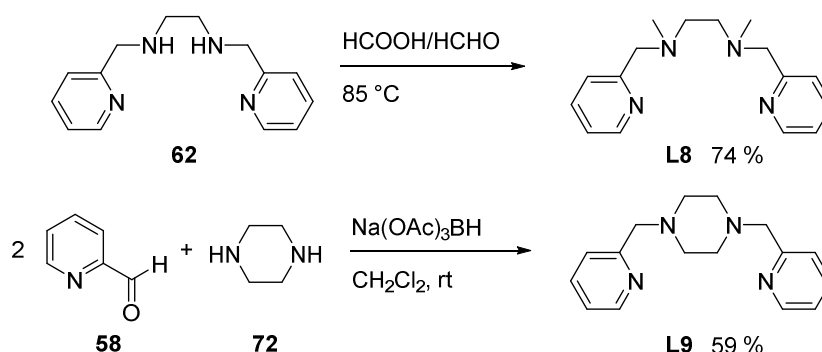
Die beiden Aldehyde **68** und **69** wurden anschließend ebenfalls mit Ethylendiamin in einer reduktiven Aminierung in die sekundären Amin-Derivate **70** und **71** überführt. Nachdem die zuvor erfolgreiche *N*-Alkylierung mit der Kombination aus NaH und Benzylbromid in diesem Fall nicht die gewünschten Produkte lieferte, konnten die Liganden **L4** und **L5** jedoch nach Deprotonierung der sekundären Amine mit wässriger NaOH-Lösung und anschließender Zugabe von Benzylbromid und Bu₄NBr als Phasentransfer-Katalysator erhalten werden (Schema 25).

Schema 25: Synthese der Liganden **L4** und **L5**

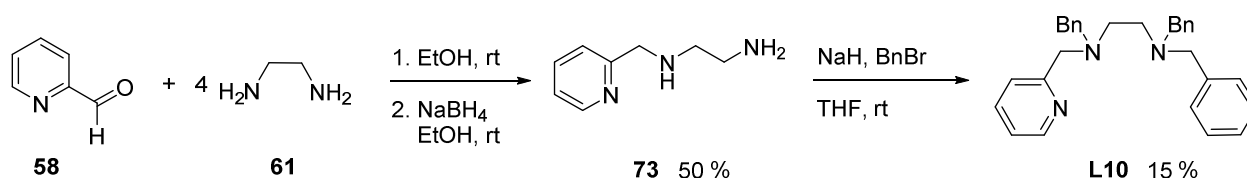
Durch Alkylierung des sekundären Amin-Derivates **62** mit verschiedenen *para*-substituierten Benzylhalogeniden konnten die Liganden **L6** und **L7** hergestellt werden (Schema 26). Reaktion von **62** mit *p*-Chlorbenzylchlorid in Anwesenheit von K₂CO₃ in Acetonitril lieferte den *p*-Chlorbenzyl-substituierten Liganden **L6**, während die Reaktion von **62** mit *p*-Methoxybenzylbromid in Gegenwart von NaOH unter Phasentransfer-Katalyse den *p*-Methoxybenzyl-substituierten Liganden **L7** lieferte.

Schema 26: Synthese der Liganden **L6** und **L7**

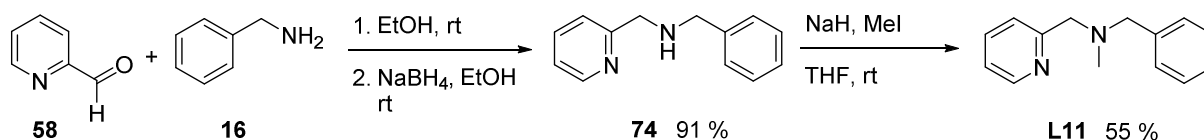
Der literaturbekannte Ligand **L8**, der einen Methylsubstituenten an den Stickstoffatomen des Ethylendiamin-Rückgrates trägt, konnte nach *Hureau et al.* durch Methylierung von **62** mit einem Gemisch aus Ameisensäure/Formaldehyd hergestellt werden (Schema 27).^[78] Das ebenfalls literaturbekannte Piperazin-Derivat **L9** war nach *Mayilmurugan et al.* durch reduktive Aminierung von Piperazin **72** und 2-Pyridincarbaldehyd **58** zugänglich.^[79]

Schema 27: Synthese der literaturbekannten Liganden **L8**^[78] und **L9**^[79]

Um eine potentielle Katalysatoraktivität der hergestellten Ruthenium-Komplexe anhand der Zähigkeit des Amin-Liganden vergleichen zu können, wurden neben einer Reihe an tetradentaten Amin-Liganden auch die auf der Liganden-Grundstruktur basierenden tri- und bidentaten Liganden hergestellt. Dazu wurde zunächst Pyridin-2-carbaldehyd **58** in Anwesenheit eines vierfachen Überschusses an Ethylendiamin **61** zu dem entsprechenden monosubstituierten Ethylendiamin-Derivat **73** umgesetzt. Dreifache Alkylierung mit Benzylbromid nach vorheriger Deprotonierung mit Natriumhydrid lieferte den tridentaten Liganden **L10** (Schema 28).

Schema 28: Synthese des tridentaten Liganden **L10**

Die Synthese des bidentaten Liganden **L11**, der formal der Hälfte des Liganden **L1** entspricht, erfolgte durch reduktive Aminierung von Pyridin-2-carbaldehyd **58** mit Benzylamin **16** und anschließender Alkylierung mit NaH und Methyljodid (Schema 29).

Schema 29: Synthese des bidentaten Liganden **L11**

3.2 Synthese der Ruthenium-Komplexe

Bei Reaktion eines tetradentaten Liganden wie **L1** bis **L9** mit einem Ruthenium-Komplex der Form RuCl_2L_n können die entsprechenden Komplexe im Allgemeinen in drei verschiedenen Topologien entstehen (Abbildung 17).^[80,75a] Dabei verbleiben in der Regel ein Chlorido-Ligand und ein weiterer monodentater Ligand **L** am Metallzentrum, während das zweite Chloratom als Gegenion gebunden ist, welches durch Anionenaustausch leicht in andere Gegenionen überführt werden kann.^[81,82]

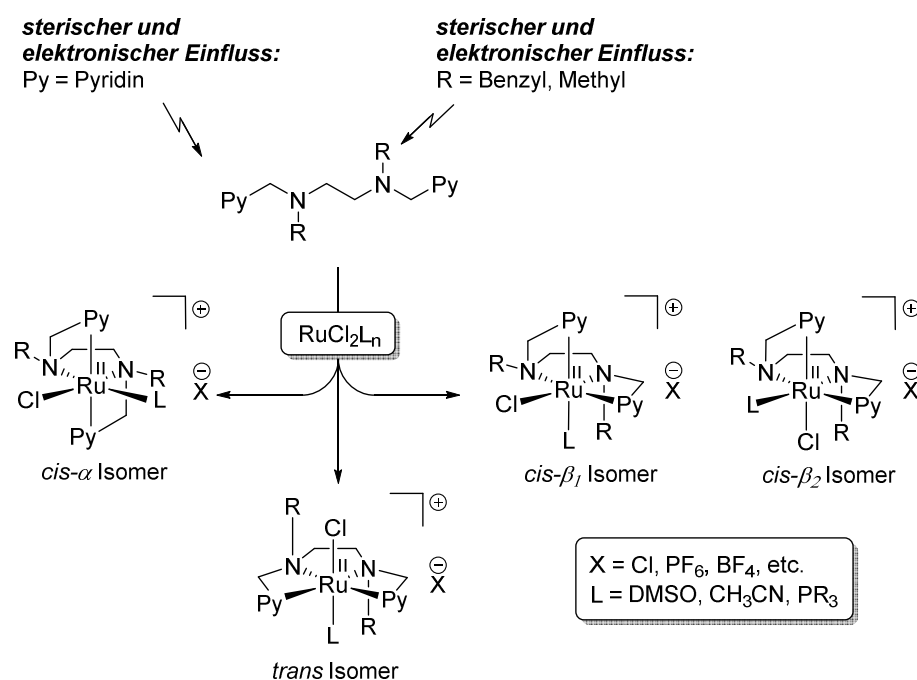


Abbildung 17: Mögliche Topologien der Komplexe ausgehend von RuCl_2L_n und einem tetradentaten Amino-Pyridin-Liganden.^[82]

Man unterscheidet entsprechend der relativen Konfiguration der beiden monodentaten Liganden in *cis*- und *trans*-Isomere. Die *cis*-Isomere unterscheidet man weiterhin je nach der Anordnung des tetradentaten Liganden. Die beiden Pyridine des tetradentaten Liganden können entweder axial zueinander stehen (*cis- α* Isomer) oder eines der Pyridine kann eine äquatoriale Position einnehmen (*cis- β_1* oder *cis- β_2* Isomer). Im entsprechenden *trans*-Isomer befinden sich beide Pyridine des tetradentaten Liganden in der gleichen Ebene wie das Ethylendiamin-Rückgrat.

Jedes dieser Isomere ist chiral und kann daher in zwei enantiomeren Formen vorliegen (Abbildung 18). Die absolute Konfiguration der jeweiligen Enantiomere wird durch ihre Helizität angegeben. Bilden die Liganden des Komplexes eine linksgängige Helix spricht man vom Λ -Enantiomer, bei einer rechtsgängigen Helix vom Δ -Enantiomer.

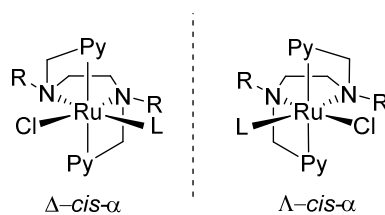


Abbildung 18: Chiralität in Komplexen ausgehend von RuCl_2L_n und einem tetradentaten Amin-Liganden am Beispiel des *cis- α* Isomers.

Ausgehend von den Amin-Liganden **L1** bis **L11** (Abbildung 19) sollten im Folgenden die entsprechenden Ruthenium-Komplexe hergestellt werden.

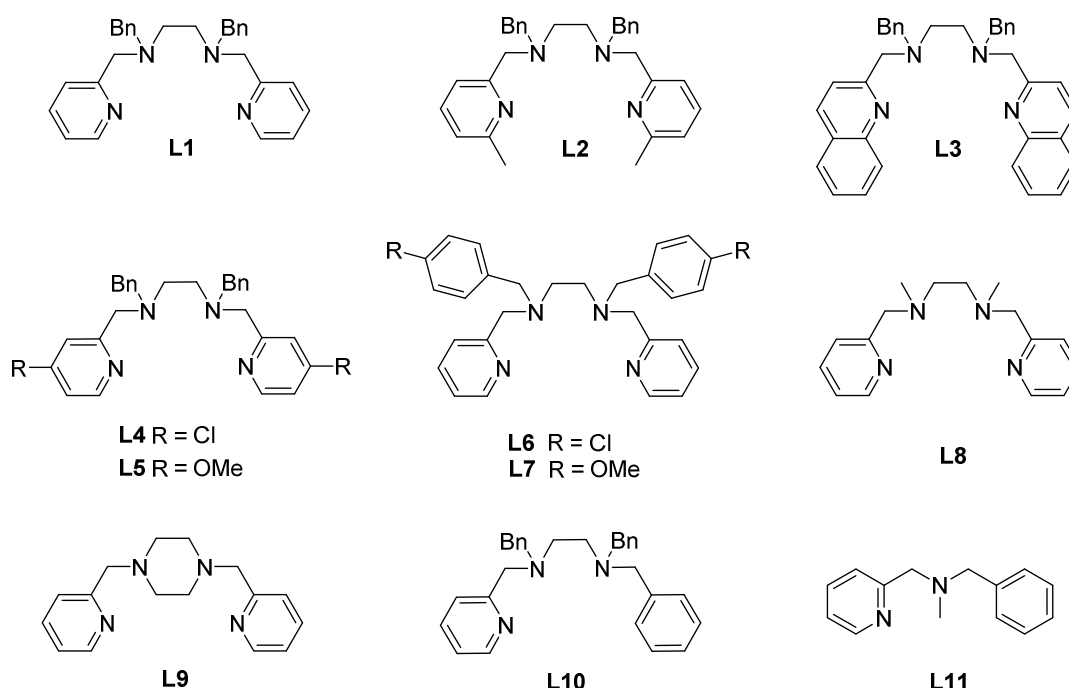
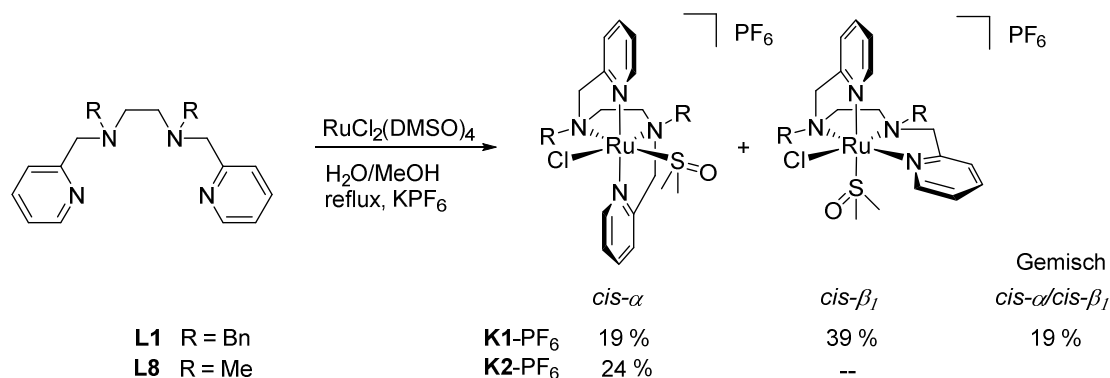
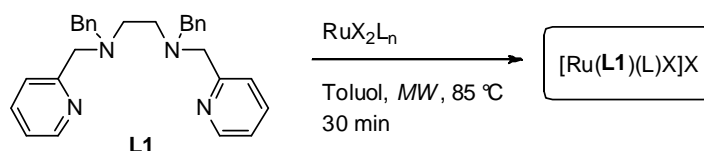


Abbildung 19: Übersicht der hergestellten Amin-Liganden **L1** bis **L11**.

Aldrich-Wright et al. beobachteten, dass bei Reaktion des Liganden **L1** mit $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ der entsprechende Komplex **K1**- PF_6 als Gemisch der beiden Isomere *cis- α* und *cis- β_1* gebildet wurde (Schema 30).^[81] Diese konnten durch fraktionierte Kristallisation getrennt und einzeln charakterisiert werden, wobei die Struktur des *cis- β_1* Isomers durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Interessanterweise entstand bei Reaktion des *N*-Methyl-substituierten Liganden **L8** mit $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ der entsprechende Komplex **K2**- PF_6 ausschließlich als *cis- α* Isomer. Ausgehend von diesen Arbeiten wurden zunächst die Komplexe **K1**- PF_6 und **K2**- PF_6 hergestellt.

Schema 30: Reaktion der Liganden **L1** und **L8** mit $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ 

Um Komplexe der Form $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{L})\text{Cl}]\text{X}$ mit verschiedenen monodentaten Liganden **L** herzustellen, wurde Ligand **L1** mit weiteren Ruthenium-Komplexen umgesetzt. Dabei sollte untersucht werden, wie sich die Wahl des monodentaten Liganden **L** auf die Topologie der gebildeten Komplexe auswirkt und ob auch der Chlorido-Ligand durch einen anderen anionischen Liganden ersetzt werden kann. Dazu wurde ein Gemisch aus Ligand **L1** und dem jeweiligen Ruthenium-Komplex in Toluol für 30 Minuten unter Mikrowelleneinstrahlung bei 85 °C erhitzt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Reaktion von **L1** mit verschiedenen Ruthenium-Komplexen RuX_2L_n 

Eintrag ^{a)}	RuX_2L_n	Komplex ^{b)}
1	$\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$	$[\text{Ru}(\text{L1})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}]\text{Cl}$
2	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	$[\text{Ru}(\text{L1})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ (K3-Cl)
3	$[\text{Ru}(p\text{-Cymene})\text{Cl}_2]_2$	$[\text{Ru}(\text{L1})(p\text{-Cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$
4	$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	--
5	$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	--
6	$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$	--

a) Reaktionsbedingungen: Ligand **L1** (21 mg, 0.05 mmol), RuX_2L_n (0.05 mmol), Toluol (1.5 ml); b) Reaktionsprodukte wurden mittels ESI-MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert.

Mittels ESI-MS konnte nachgewiesen werden, dass bei der Reaktion von **L1** mit $\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ der entsprechende Komplex $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}]\text{Cl}$ gebildet wurde

(Eintrag 1, Tabelle 1). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts zeigte, dass auch hier der Komplex als Isomerengemisch entstand. Diese Isomere wurden jedoch nicht weiter getrennt und einzeln charakterisiert. Im Gegensatz dazu lieferte die Reaktion von **L1** mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ den entsprechenden Komplex $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**K3-Cl**) als einzelnes Isomer (Eintrag 2, Tabelle 1).^[82] Der Komplex $[\text{Ru}(\text{L1})(p\text{-Cymene})\text{Cl}]\text{Cl}$ konnte nach Reaktion von **L1** mit $[\text{Ru}(p\text{-Cymene})\text{Cl}_2]_2$ ebenfalls mittels ESI-MS identifiziert werden (Eintrag 3, Tabelle 1). Allerdings kann hier angenommen werden, dass der tetradentate Ligand **L1** nur über zwei Stickstoffatome koordiniert, da insgesamt vier Koordinationsstellen durch den *p*-Cymene- und einen Chlorido-Liganden besetzt sind. Um entsprechende Ru-Hydrido-Komplexe herzustellen wurde Ligand **L1** mit $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ umgesetzt (Einträge 4 und 5, Tabelle 1). Allerdings konnten hierbei in beiden Fällen nicht die entsprechenden Ruthenium-Komplexe erhalten werden. Weiterhin wurde Ligand **L1** mit $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ umgesetzt, um einen Komplex zu erhalten, indem der Chlorido-Ligand durch einen Acetato-Liganden ersetzt ist. Allerdings konnte auch hier im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts lediglich der freie Ligand **L1** nachgewiesen werden (Eintrag 6, Tabelle 1).

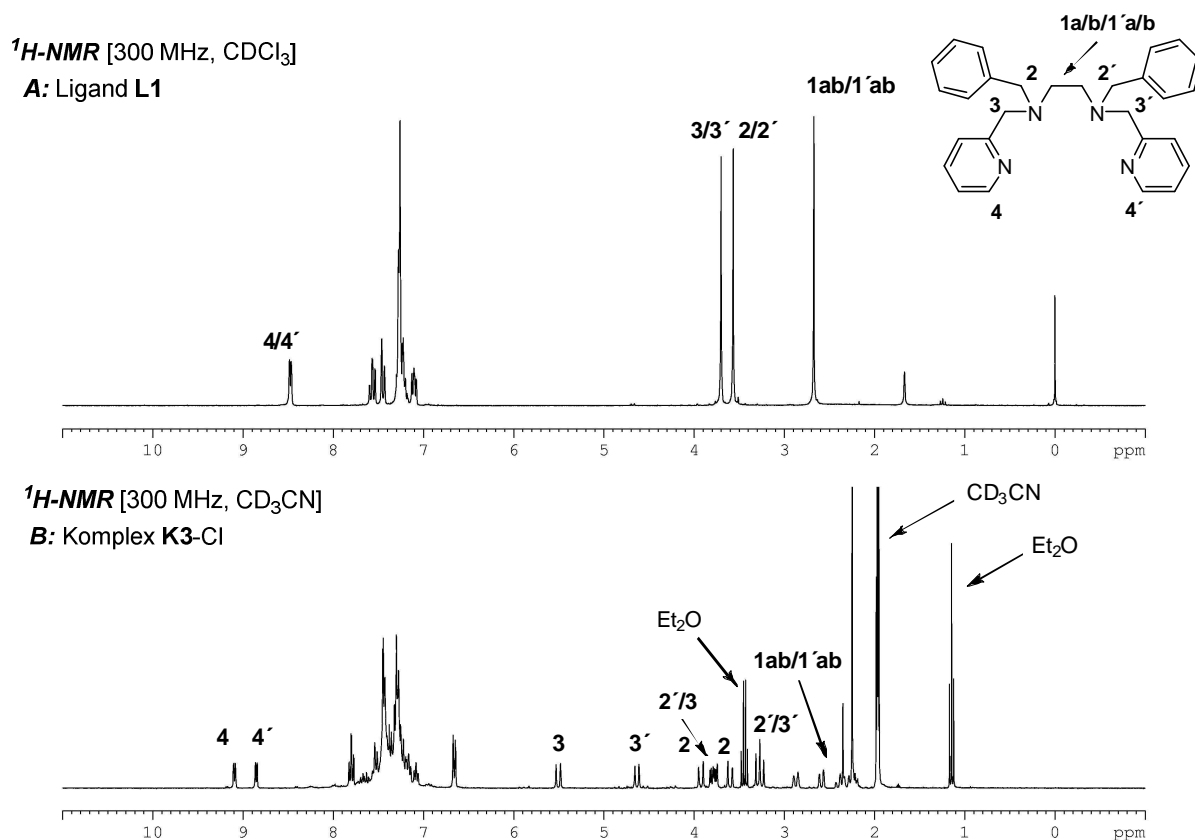


Abbildung 20: A $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [300 MHz, CDCl_3] des freien Liganden **L1**; B $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [300 MHz, CD_3CN] des Komplexes $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**K3-Cl**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**K3-Cl**) war deutlich eine Aufspaltung der jeweiligen zuvor äquivalenten Protonen des freien Liganden nach Koordination an das Metallzentrum zu erkennen (Abbildung 20). Während das Singulett der Protonen des Ethylendiamin-Rückgrates bei $\delta = 2.68$ (**1ab/1'ab**) in insgesamt vier Multipletts aufspaltete, ergaben die beiden Singulett der Protonen der vier Methylengruppen bei $\delta = 3.57$ (**2/2'**) und $\delta = 3.71$ (**3/3'**) jeweils Sets von zwei Dubletts, wobei zwei dieser Dubletts zu einem Multiplett überlagerten. Ebenfalls war eine Aufspaltung der zuvor homotopen Protonen in *ortho*-Position der beiden Pyridine bei $\delta = 8.48$ (**4/4'**) zu zwei Dubletts bei $\delta = 9.10$ und $\delta = 8.86$ zu erkennen.

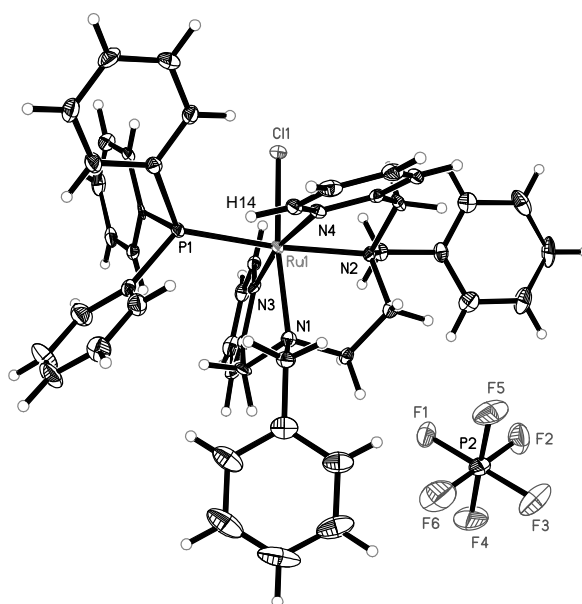
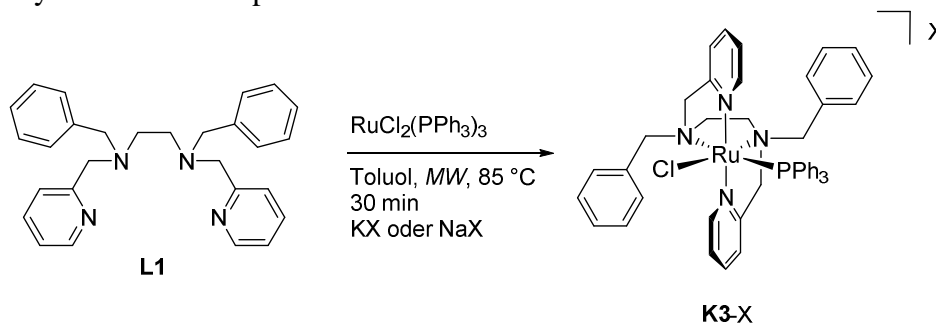


Abbildung 21: Kristallstruktur von **K3-PF₆** (Ausgewählte Bindungslängen: Ru-N³(Pyridin): 2.081 Å, Ru-N⁴(Pyridin): 2.101 Å, Ru-P: 2.342 Å; Ru-Cl: 2.429 Å; Ausgewählte Bindungswinkel: N³(Pyridin)-Ru-N⁴(Pyridin): 169.7°, P-Ru-Cl: 86.6°, N³(Pyridin)-Ru-Cl: 93.7°, N⁴(Pyridin)-Ru-Cl: 90.1°).^[82]

Komplex **K3-Cl** wurde durch Anionenaustausch mit KPF_6 in das entsprechende PF_6 -Salz **K3-PF₆** überführt. Dieses kristallisierte aus einem Acetonitril-Diethylether-Gemisch in einem triklinen Kristallsystem als racemisches Gemisch der Δ/Λ -Enantiomere aus. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte eindeutig bestimmt werden, dass Komplex **K3-PF₆** ausschließlich als *cis- α* Isomer als leicht verzerrter Oktaeder vorlag (Abbildung 21).^[82] In Komplex **K3-PF₆** standen beide Pyridine axial zueinander, wobei die Bindung des Rutheniums zu dem Stickstoffatom N⁴ des einen Pyridins mit 2.101 Å etwas länger war als die Bindung zu dem Stickstoffatom N³ des anderen Pyridins mit 2.081 Å. Der Chlorido- und der PPh_3 -Ligand befanden sich in *cis*-Stellung zueinander und lagen beide in äquatorialer Ebene. Die beiden Benzylreste am Ethylendiamin-Rückgrat waren *trans*-ständig. Außer in **K3-PF₆** konnte **K3-Cl**

durch Anionenaustausch in eine Reihe weiterer Salze in guten Ausbeuten überführt werden (Tabelle 2).^[82]

Tabelle 2: Synthese der Komplexe **K3** mit verschiedenen Anionen X^[82]



Eintrag ^{a)}	Anion (X)	Komplex	Ausbeute [%] ^{b)}
1	Cl	K3-Cl	47
2	PF ₆	K3-PF₆	92
3	SbF ₆	K3-SbF₆	73
4	TfO	K3-TfO	80
5	BF ₄	K3-BF₄	64
6	BPh ₄	K3-BPh₄	56

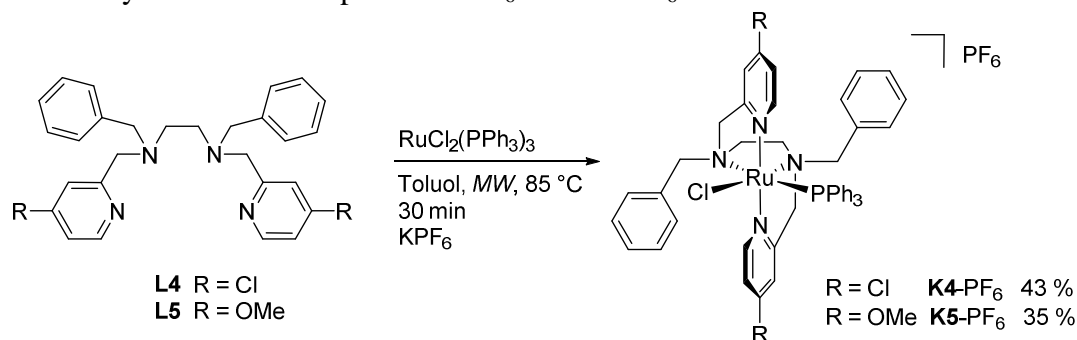
a) Reaktionsbedingungen: Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (96 mg, 0.10 mmol), Toluol (3 ml), KX oder NaX (0.12 mmol); b) isolierte Ausbeuten.

RuCl₂(PPh₃)₃ lieferte in der Reaktion mit **L1** die entsprechenden Komplexe **K3-X** in guten Ausbeuten. Diese wurden dabei im Gegensatz zu anderen eingesetzten Vorläufer-Komplexen als einzelne *cis-α* Isomere gebildet. Daher wurde RuCl₂(PPh₃)₃ gewählt, um den Einfluss verschiedener Substituenten in den Liganden **L2** bis **L9** auf die Komplex-Bildung und später auf die katalytische Aktivität der so hergestellten Komplexe zu untersuchen. Im Vergleich zu den tetradentaten Liganden sollte durch Reaktion von RuCl₂(PPh₃)₃ mit den Liganden **L10** und **L11** auch der Einfluss der Zähigkeit der Liganden auf die Komplex-Bildung und Katalyseaktivität untersucht werden.

Während der Reaktion von **L2** und **L3** mit RuCl₂(PPh₃)₃ zeigte sich, dass in beiden Fällen kein PPh₃ in den gebildeten Komplexen gebunden war. Eine mögliche Erklärung liefert die Betrachtung der Kristallstruktur von **K3-PF₆**. Hier ist zu erkennen, dass das *ortho*-Wasserstoffatom H14 eines Pyridins direkt auf den PPh₃-Liganden zeigt und der Abstand zwischen diesen mit 2.28 Å relativ gering ist. So lässt sich vermuten, dass durch den sterischen Druck der *ortho*-Substituenten der Pyridine in **L2** und **L3** der PPh₃-Liganden aus

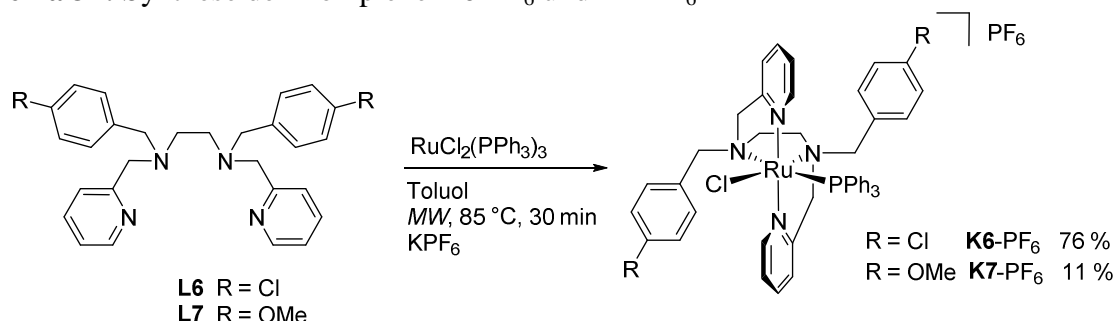
den entsprechenden Komplexen herausgedrängt wird. Diese sterische Hinderung tritt bei Reaktion der Liganden **L4** und **L5** mit in 4-Position substituierten Pyridinen nicht auf, sodass die entsprechenden Komplexe **K4** und **K5** als PF₆-Salze isoliert werden konnten (Schema 31).^[82]

Schema 31: Synthese der Komplexe **K4-PF₆** und **K5-PF₆**^[82]



Ausgehend von den Liganden **L6** und **L7** konnten durch Reaktion mit RuCl₂(PPh₃)₃ die Komplexe **K6** und **K7** mit *para*-substituierten *N*-Benzyl-Resten als PF₆-Salze hergestellt werden (Schema 32).^[82]

Schema 32: Synthese der Komplexe **K6-PF₆** und **K7-PF₆**^[82]



Die Struktur von **K7-PF₆** konnte ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 22). **K7-PF₆** kristallisierte nach Überschichten einer gesättigten Lösung des Komplexes in Dichlormethan mit Diethylether als racemisches Gemisch. Im Gegensatz zu **K3-PF₆** kristallisierte **K7-PF₆** in einem monoklinen Kristallsystem, lag aber ebenfalls ausschließlich als *cis-α* Isomer vor, das im Vergleich zu **K3-PF₆** leicht kürzere Bindungslängen und einen etwas größeren Bindungswinkel zwischen dem Ruthenium und den zwei Pyridin-Liganden aufwies.

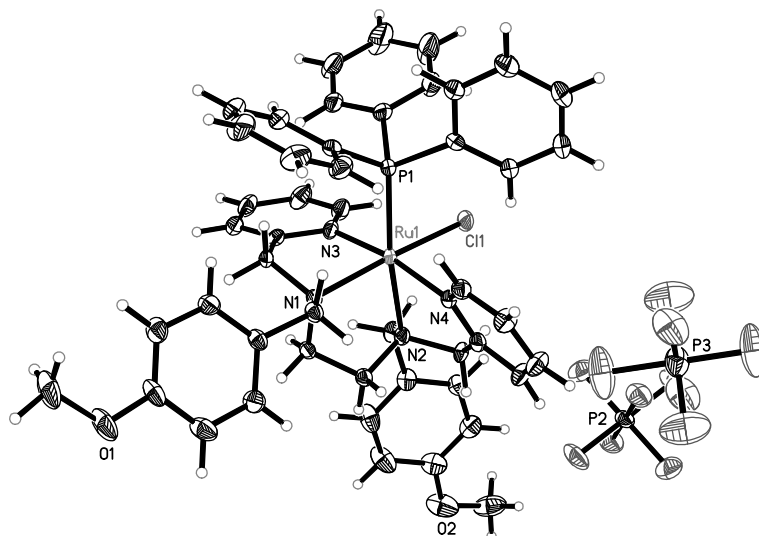
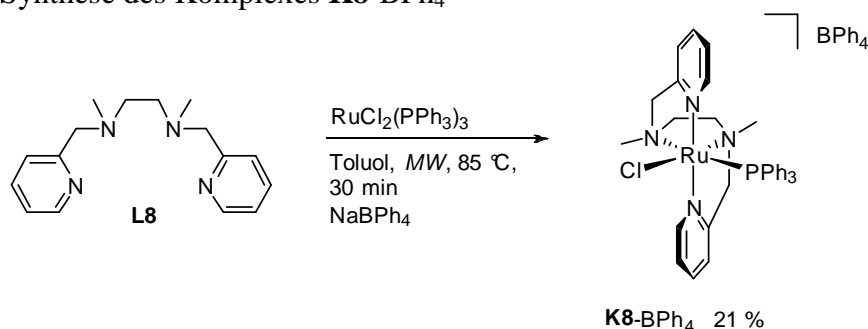


Abbildung 22: Kristallstruktur von **K7**-PF₆ (Ausgewählte Bindungslängen: Ru-N³(Pyridin): 2.073 Å, Ru-N⁴(Pyridin): 2.095 Å, Ru-P: 2.312 Å; Ru-Cl: 2.406 Å; Ausgewählte Bindungswinkel: N³(Pyridin)-Ru-N⁴(Pyridin): 170.6°, P-Ru-Cl: 86.1°, N³(Pyridin)-Ru-Cl: 93.1°, N⁴(Pyridin)-Ru-Cl: 90.5°).

Die Reaktion von RuCl₂(PPh₃)₃ mit **L8** ergab den *N*-Methyl-substituierten Komplex **K8**, der als BPh₄-Salz isoliert werden konnte (Schema 33).^[82] **K8**-BPh₄ kristallisierte wie **K7**-PF₆ als Racemat in einem monoklinen Kristallsystem als *cis*- α Isomer, in dem die beiden *N*-Methyl-Substituenten ebenfalls *trans* zueinander standen (Abbildung 23).

Schema 33: Synthese des Komplexes **K8**-BPh₄^[82]



Im Vergleich zu dem *N*-Benzyl-Derivat **K3**-PF₆ zeigte **K8**-BPh₄ etwas längere Bindungen zu dem Chlorido-Liganden und dem Stickstoffatom N² des einen Pyridins, während die Bindungen zu dem PPh₃-Liganden und dem Stickstoffatom N¹ des anderen Pyridins etwas kürzer waren. Der Bindungswinkel zwischen dem Ruthenium und den zwei Pyridin-Liganden war ebenfalls etwas geringer als in **K3**-PF₆.

Die Liganden **L9**, **L10** und **L11** ergaben mit RuCl₂(PPh₃)₃ unter den Standardreaktionsbedingungen nicht die entsprechenden Komplexe. Auch nach Reaktion von RuCl₂(PPh₃)₃ mit

zwei Äquivalenten des bidentaten Liganden **L11** konnte nicht der entsprechende Komplex isoliert werden.

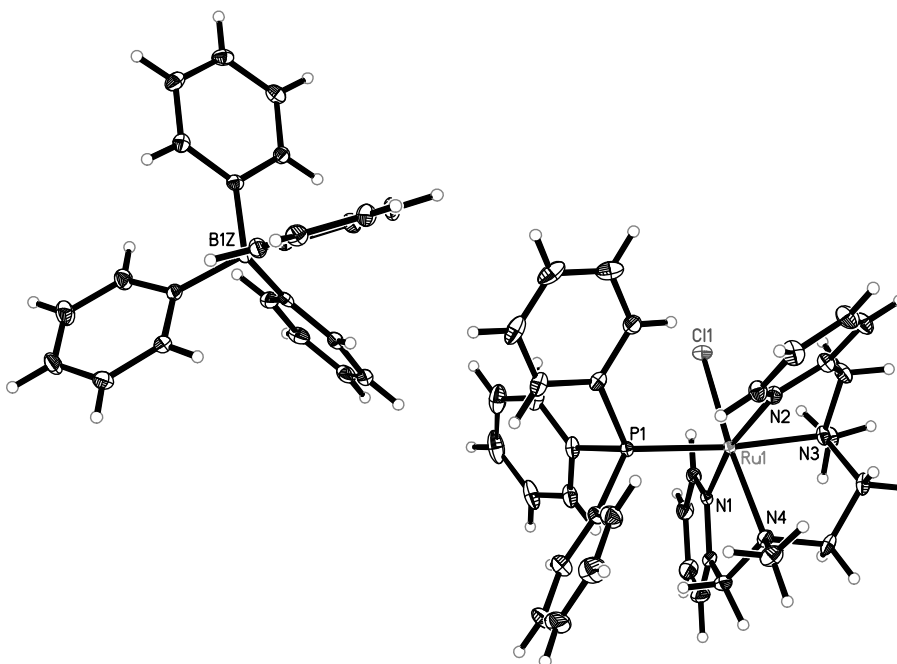
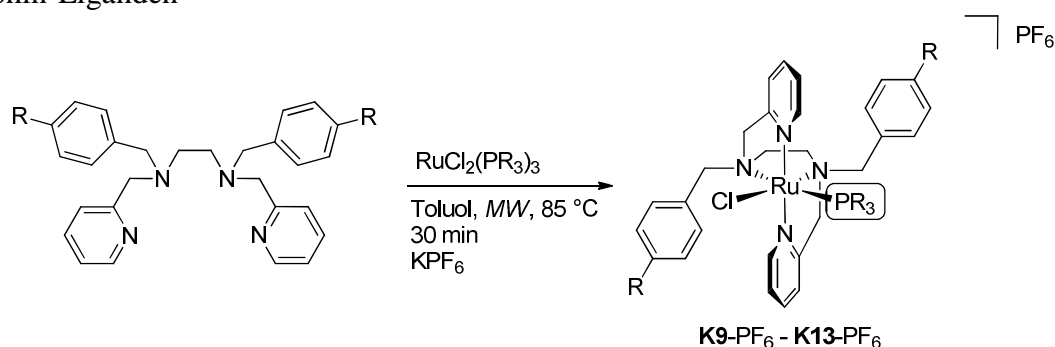


Abbildung 23: Kristallstruktur von **K8**-BPh₄ (Ausgewählte Bindungslängen: Ru-N¹(Pyridin): 2.061 Å, Ru-N²(Pyridin): 2.109 Å, Ru-P: 2.321 Å; Ru-Cl: 2.442 Å; Ausgewählte Bindungswinkel: N¹(Pyridin)-Ru-N²(Pyridin): 168.8°, P-Ru-Cl: 86.2°, N¹(Pyridin)-Ru-Cl: 92.6°, N²(Pyridin)-Ru-Cl: 90.4°).^[82]

Um Komplexe mit unterschiedlichen Phosphin-Liganden herzustellen, wurde Ligand **L1** mit verschiedenen Komplexen der Form RuCl₂(PR₃)₃ umgesetzt (Tabelle 3). Ein einfacher Austausch des PPh₃-Liganden in **K3**-PF₆ gegen ein anderes Phosphin in Gegenwart eines Überschusses des entsprechenden Phosphins war nicht möglich, da sich **K3**-PF₆ gegenüber einem Ligandenaustausch als inert erwies. Durch Reaktion von RuCl₃ x H₂O mit verschiedenen in *para*-Position substituierten Phosphinen ließen sich zunächst die entsprechenden Komplexe RuCl₂[P(*p*-MeC₆H₄)₃]₃, RuCl₂[P(*p*-MeOC₆H₄)₃]₃ und RuCl₂[P(*p*-FC₆H₄)₃]₃ herstellen.^[83] Ligand **L1** konnte mit diesen Ru-Vorläuferkomplexen unter den Standardreaktionsbedingungen und anschließendem Anionenaustausch mit KPF₆ zu den Komplexen **K9**-PF₆ bis **K11**-PF₆ umgesetzt werden (Einträge 1–3, Tabelle 3), während **L7** in Kombination mit RuCl₂[P(*p*-MeOC₆H₄)₃]₃ den Komplex **K12**-PF₆ lieferte (Eintrag 4, Tabelle 3). Bei der Reaktion von RuCl₃ x H₂O mit P(CyPh₂) konnte ebenfalls ein Komplex der Form RuCl₂[P(CyPh₂)₃] isoliert werden, aus dem mit **L1** der entsprechende Komplex **K13**-PF₆ zugänglich war (Eintrag 5, Tabelle 3).^[82]

Tabelle 3: Synthese der Komplexe **K9-PF₆** bis **K13-PF₆** mit verschieden substituierten Phosphin-Liganden^[82]



Eintrag ^{a)}	Ligand	Phosphin (PR ₃)	Komplex	Ausbeute [%] ^{b)}
1	L1	P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃	K9-PF₆	76
2	L1	P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃	K10-PF₆	91
3	L1	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	K11-PF₆	51
4	L7	P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃	K12-PF₆	11
5	L1	P(CyPh ₂)	K13-PF₆	46
6	L1	P(Cy ₂ Ph)	--	--
7	L1	PCy ₃	--	--

a) Ansatz: Ligand (0.10 mmol), RuCl₂(PR₃)₃ (0.10 mmol), Toluol (3 ml), KPF₆ (0.12 mmol); b) isolierte Ausbeuten.

Mononukleare Komplexe der Form RuCl₂(PR₃)₃ sind nur mit Triaryl-substituierten Phosphinen bekannt.^[84] Gemischte Dialkyl-Aryl Phosphine P(R₂Ar) oder reine Trialkyl-Phosphine (PR₃) bilden mit RuCl₃ x H₂O in der Regel Ruthenium(III)-Komplexe der Zusammensetzung [RuCl₃(PR₂Ar)₃] und [RuCl₃(PR₃)₃] bzw. die kationischen Chloridoverbrückten Ruthenium(II)-Dimere [Ru₂Cl₃(PR₂Ar)₆]Cl und [Ru₂Cl₃(PR₃)₆]Cl.^[85,86] Nach Erhitzen von RuCl₃ x H₂O mit P(Cy₂Ph) in Methanol konnte ein gelber Feststoff isoliert werden, der mittels Massenspektrometrie allerdings nicht als die gewünschte Spezies [Ru₂Cl₃(Cy₂Ph)₆]Cl oder das entsprechende Monomer [RuCl₃(Cy₂Ph)₃] identifiziert werden konnte. Reaktion mit **L1** lieferte ebenfalls nicht den gewünschten Komplex (Eintrag 6, Tabelle 3), wobei im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts nur der freie Ligand identifiziert werden konnte. Weiterhin wurde versucht, durch Ligandenaustausch von RuCl₂(PPh₃)₃ mit einem Überschuss an PCy₃ einen Komplex der Form [RuCl₂(PCy₃)₃]_n zu generieren. Der dabei entstandene gelbe Niederschlag erwies sich als wenig stabil und wurde daher direkt mit **L1** weiter umgesetzt (Eintrag 7, Tabelle 3). In diesem Fall wurde nach der Reaktion ebenfalls nur der freie Ligand im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts beobachtet.

3.3 Elektrochemie der Ruthenium-Komplexe

Um die elektronischen Einflüsse der verschiedenen Substituenten an den Liganden zu quantifizieren, wurden die Ruthenium-Komplexe **K3**-PF₆ bis **K13**-PF₆ mittels Cyclovoltammetrie vermessen.^[82] Dabei wurde zunächst das elektronische Verhalten des *N*-Benzyl-Derivates **K3**-PF₆ mit dem des *N*-Methyl-Derivates **K8**-BPh₄ verglichen (Abbildung 24).

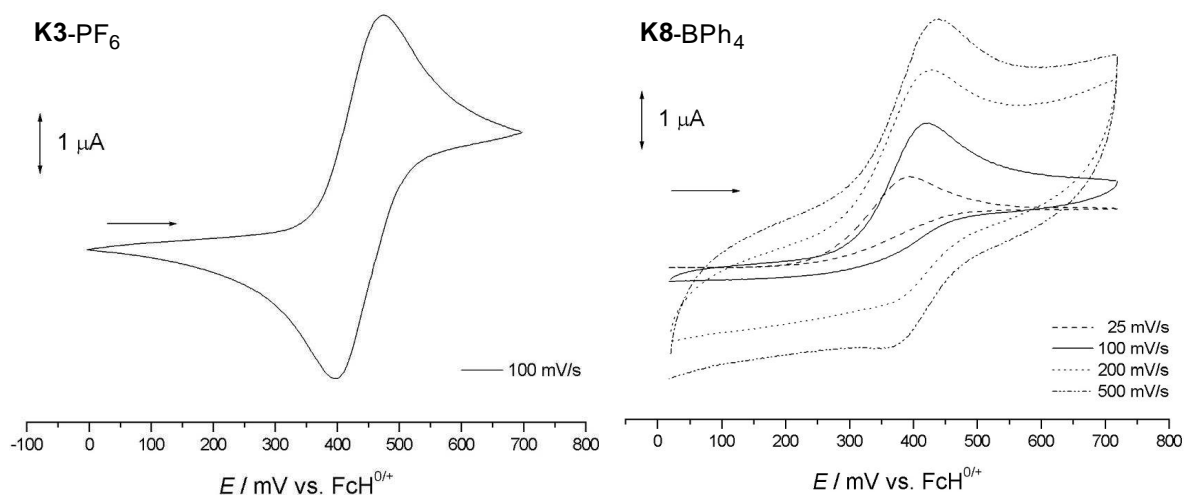


Abbildung 24: links: Cyclovoltammogramm des Komplexes **K3**-PF₆ (Scanrate 100 mV/s); rechts: Cyclovoltammogramm des Komplexes **K8**-BPh₄ (Scanrate 25 mV/s-500 mV/s); (Messungen in 0.1 M [Bu₄N]PF₆ in CH₂Cl₂ relativ zu FcH^{0/+}).^[82]

Komplex **K3**-PF₆ zeigte hierbei ein reversibles Redoxpotential bei 463 mV (relativ zu FcH⁰/FcH⁺), welches sich dem Ru(II/III)-Redoxpaar zuordnen lässt (Abbildung 24, links).^[18a] Im Gegensatz dazu zeigte Komplex **K8**-BPh₄ ein irreversibles Ru(II/III)-Oxidationspotential bei 431 mV (Abbildung 24, rechts). Bei schrittweiser Erhöhung der Scanrate von 25 mV/s auf 500 mV/s ließ sich jedoch ein quasireversibles Redoxpotential bei 391 mV erkennen. Der Benzylrest am Stickstoffatom des Ethyldiamin-Rückgrates des Liganden in **K3**-PF₆ scheint also einen stabilisierenden Einfluss auf die elektrochemisch oxidierte Ruthenium(III)-Spezies auszuüben, während die entsprechende Ru(III)-Spezies des Komplexes **K8**-BPh₄ nur eine geringe Lebensdauer besitzt, sodass diese nur bei hohen Scanraten wieder reduziert werden konnte. Als mögliche Ursache für einen irreversiblen Ru(II/III) Elektronenübergang in Chlorido-Tetraamin-Ruthenium-Komplexen beschrieben *Che* und Mitarbeiter eine rasche Dissoziation des Chlorido-Liganden.^[18a] Im Vergleich zu dem Ru(II/III)-Redoxpaar von RuCl₂(PPh₃)₃ ($E_{1/2} = 162$ mV) lagen die Redoxpotentiale der beiden Komplexe **K3**-PF₆ und **K8**-BPh₄ bei deutlich positiveren Potentialen, woraus sich schließen lässt, dass es sich bei **K3**-PF₆ und **K8**-BPh₄ um elektronenärmere Komplexe als RuCl₂(PPh₃)₃ handelt.

Bei der Vermessung der verschiedenen Benzyl-substituierten Komplexe **K4**-PF₆ bis **K13**-PF₆ (Tabelle 4) ließ sich im Allgemeinen beobachten, dass elektronenziehende Substituenten (R = Cl, F) die elektrochemisch oxidierten Ru(III)-Spezies der einzelnen Komplexe destabilisierten und damit die Lage des Redoxpotentials in Richtung eines positiveren Potentials verschoben, während elektronenschiebende Substituenten (R = OMe, Me) diese stabilisierten und damit die entsprechenden Redoxpotentiale in Richtung eines weniger positiven Potentials verschoben (Abbildung 25 und Abbildung 26).

Tabelle 4: Redoxpotentiale $E_{1/2}$ der Komplexe **K3**-PF₆ bis **K7**-PF₆ und **K9**-PF₆ bis **K13**-PF₆^[82]

Eintrag ^{a)}	Komplex	$E_{1/2}$ [mV] vs. FcH ^{0/+}	Eintrag ^{a)}	Komplex	$E_{1/2}$ [mV] vs. FcH ^{0/+}
1	K3 -PF ₆	463	6	K9 -PF ₆	429
2	K4 -PF ₆	513	7	K10 -PF ₆	393
3	K5 -PF ₆	301	8	K11 -PF ₆	495
4	K6 -PF ₆	470	9	K12 -PF ₆	368
5	K7 -PF ₆	415	10	K13 -PF ₆	409 (-338) ^{b)}

a) Messungen in 0.1 M [Bu₄N]PF₆ in CH₂Cl₂ relativ zu FcH^{0/+}; b) im Fall von Komplex **K13**-PF₆ wurde ein weiteres reversibles Redoxpotential beobachtet.

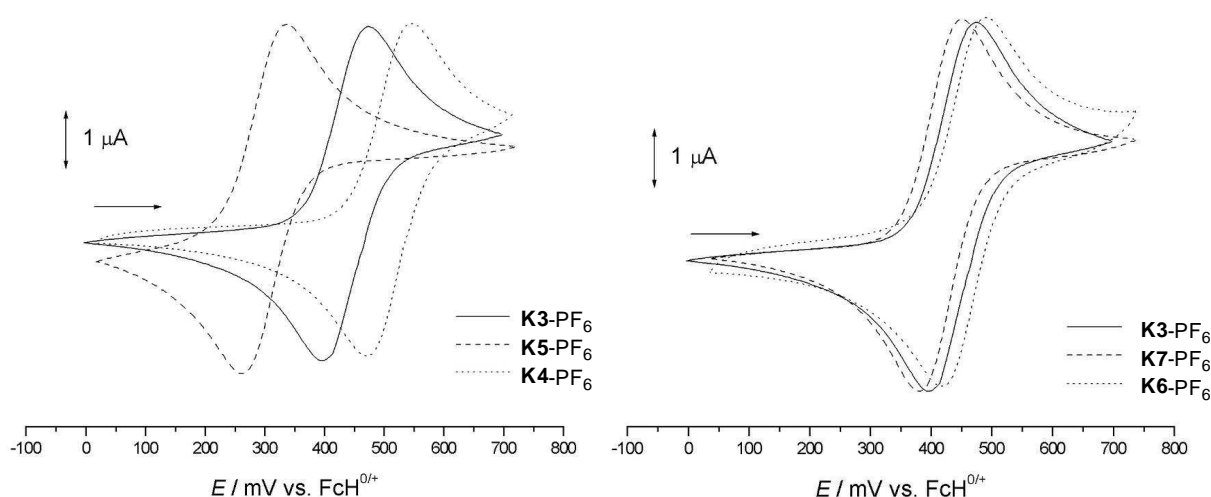


Abbildung 25: Elektronischer Einfluss verschiedener Substituenten am tetradentaten Liganden auf das Ru(II/III)-Redoxpotential; links: Einfluss des Substituenten in 4-Position des Pyridins in den Komplexen **K4**-PF₆ und **K5**-PF₆; rechts: Einfluss der Substituenten am Benzylrest in den Komplexen **K6**-PF₆ und **K7**-PF₆; (Scanrate 100 mV/s, Messungen in 0.1 M [Bu₄N]PF₆ in CH₂Cl₂ relativ zu FcH^{0/+}).

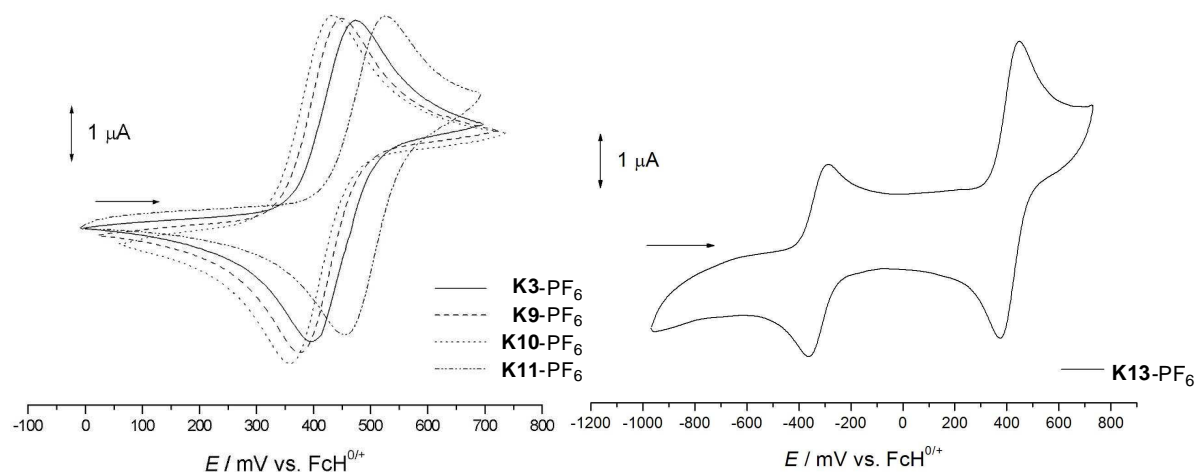


Abbildung 26: Elektronischer Einfluss verschiedener Phosphin-Liganden auf das Ru(II/III)-Redoxpotential; links: Elektronischer Einfluss verschiedener Substituenten am Triarylphosphin-Liganden in den Komplexen **K9-PF₆** bis **K11-PF₆**; rechts: Cyclovoltammogramm des Komplexes **K13-PF₆**; (Scanrate 100 mV/s, Messungen in 0.1 M [Bu₄N]PF₆ in CH₂Cl₂ relativ zu FcH^{0/+}).

Außerdem zeigte sich, dass der elektronische Einfluss der Substituenten in 4-Position der Pyridine in den Komplexen **K4-PF₆** und **K5-PF₆** (Abbildung 25, links) wesentlich größer war als der Einfluss am Liganden-Rückgrat in den Komplexen **K6-PF₆** und **K7-PF₆** (Abbildung 25, rechts) oder am Phosphin-Liganden in den Komplexen **K9-PF₆** bis **K11-PF₆** (Abbildung 26, links). Nach Austausch des PPh₃-Liganden gegen einen P(CyPh₂)-Liganden war interessanterweise im Cyclovoltammogramm des Komplexes **K13-PF₆** neben dem Ru(II/III)-Redoxpotential bei 409 mV noch ein weiteres reversibles Redoxpotential bei -338 mV zu beobachten (Abbildung 26, rechts).

3.4 Korrelation der Redoxpotentiale der Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12** mit ihren HOMO-Energien

Um die experimentell bestimmten Redoxpotentiale direkt mit den elektronischen Eigenschaften der Komplexe zu korrelieren, wurden im Weiteren die Ionisationspotentiale der Kationen der *N*-Benzyl-substituierten Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12**, die alle ein ähnliches elektrochemisches Verhalten zeigten, mittels DFT-Methoden berechnet.^[82] Die zu untersuchenden Ru(II)-Komplexe sind diamagnetisch und besitzen eine d⁶-Elektronenkonfiguration. Daher können sie als geschlossen-schalige Systeme betrachtet werden. Die einfachste Näherung zur Bestimmung von Ionisationspotentialen (IP) geschlossen-schaliger Systeme bietet Koopmans' Theorem.^[87] Grundlegende Annahme dieser Näherung ist, dass sich die energetische Lage eines Molekülorbitals während der Ionisation nicht ändert. Im Allgemeinen erfolgt die erste Ionisation eines Moleküls aus dem höchsten besetzten

Molekülorbital (HOMO). Demnach entspricht die Ionisierungsenergie nach Koopman in etwa der negativen Orbitalenergie des HOMO_s ($IP_{\text{Koop}} = -E_{\text{HOMO}}$). Daher wurden die HOMO-Energien der Komplexe berechnet und diese anschließend entsprechend Koopmans' Theorem mit den gemessenen Redoxpotentialen korreliert.

Die folgenden DFT-Berechnungen wurden mit dem Programm Turbomole Version 6.3 in Kombination mit der graphischen Oberfläche TmoleX 3.3 durchgeführt. Die Strukturen der Kationen der Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12** wurden zunächst ausgehend von der Kristallstruktur von **K3**-PF₆ unter Verwendung des BP86 Austausch-Korrelations-Funktional^[88] und des Basissatzes def2-SVP^[89,90] geometrioptimiert. Alle optimierten Strukturen wurden mittels Frequenzanalyse überprüft, wobei keine imaginären Schwingungen beobachtet wurden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der geometrioptimierten Strukturen sowie die entsprechenden kristallographisch bestimmten Daten der Komplexe **K3**-PF₆ und **K7**-PF₆ sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 angegeben. Die Energien der Komplex-Kationen wurden an diesen optimierten Strukturen unter Verwendung des Basissatzes def2-TZVP berechnet.^[89,90] Bei allen Berechnungen wurde der Einfluss des Lösungsmittels Dichlormethan ($\epsilon_{\text{DCM}} = 8.51$) mit Hilfe des COSMO-Moduls simuliert.^[91,92] Um die inneren Elektronen des Rutheniums einzufrieren, wurde ein effektives Kernpotential (ECP) eingesetzt.^[93] Rechenzeiten wurden durch Verwendung der multipole accelerated RI-J (MARI-J) Näherung verringert.^[94]

Tabelle 5: Vergleich der berechneten Bindungslängen der Kationen der Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12**

Komplex ^{a)}	Ru-P [Å] ^{b)}	Ru-Cl [Å] ^{b)}	Ru-N ³ (Py) [Å] ^{b)}	Ru-N ⁴ (Py) [Å] ^{b)}
K3	2.367 (2.342)	2.445 (2.429)	2.077 (2.081)	2.092 (2.101)
K4	2.370	2.443	2.074	2.090
K5	2.350	2.448	2.082	2.105
K6	2.367	2.444	2.077	2.077
K7	2.367 (2.318)	2.448 (2.406)	2.076 (2.073)	2.091 (2.095)
K9	2.368	2.445	2.076	2.091
K10	2.370	2.445	2.075	2.091
K11	2.363	2.446	2.078	2.092
K12	2.370	2.447	2.074	2.090

a) Strukturen der Komplexe wurden auf BP86/def2-SVP Niveau geometrioptimiert; b) Werte in Klammern geben die kristallographisch bestimmten Bindungslängen an.

Tabelle 6: Vergleich der berechneten Bindungswinkel der Kationen der Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12**

Komplex ^{a)}	P-Ru-Cl [°] ^{b)}	N ³ (Py)-Ru-Cl [°] ^{b)}	N ⁴ (Py)-Ru-Cl [°] ^{b)}	N ³ (Py)-Ru-N ⁴ (Py) [°] ^{b)}
K3	86.1 (86.6)	92.9 (93.7)	90.7 (90.1)	171.2 (169.7)
K4	86.2	92.7	90.7	171.3
K5	86.3	92.5	90.6	170.6
K6	86.2	92.9	90.7	171.2
K7	86.1 (86.1)	92.9 (93.1)	90.6 (90.5)	171.1 (170.6)
K9	86.3	92.9	90.6	171.2
K10	86.6	92.9	90.6	171.3
K11	85.9	93.0	90.6	171.1
K12	86.4	92.9	90.6	171.3

a) Strukturen der Komplexe wurden auf BP86/def2-SVP Niveau geometrieoptimiert; b) Werte in Klammern geben die kristallographisch bestimmten Bindungswinkel an.

Tabelle 7: Berechnete HOMO-Energien der Kationen der Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12**^[82]

Eintrag	Komplex	Orbital	Besetzung	Energie [eV] ^{a)}
1	K3	198a	2	-4.97
2	K4	214a	2	-5.08
3	K5	214a	2	-4.76
4	K6	214a	2	-5.01
5	K7	214a	2	-4.93
6	K9	210a	2	-4.93
7	K10	222a	2	-4.89
8	K11	210a	2	-5.04
9	K12	238a	2	-4.86

a) Energien wurden an den zuvor optimierten Komplexgeometrien auf BP86/def2-TZVP Niveau berechnet.

Die so berechneten Werte der HOMO-Energien der Komplex-Kationen lagen im Bereich von -5.08 eV für den elektronenärmsten Komplex **K4** bis -4.76 eV für den elektronenreichsten Komplex **K5** (Tabelle 7). Auch wenn Koopmans' Theorem nur eine Näherung zur Bestimmung von Ionisationspotentialen ist, wurde hier eine sehr gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten mit den experimentell bestimmten Werten gefunden (Abbildung 27).^[82]

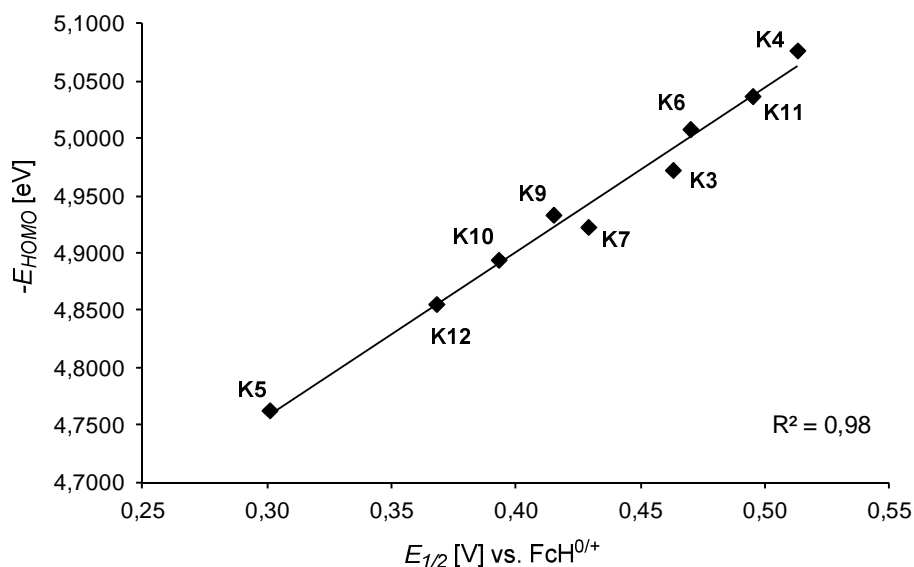


Abbildung 27: Korrelation der gemessenen Redoxpotentiale mit den berechneten HOMO-Energien der Kationen der Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12**.^[82]

Die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) der Kationen der Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12** waren alle metallzentriert, wobei ein wesentlicher Beitrag des Chlorido-Liganden und ein geringer Beitrag des aromatischen Systems eines Pyridins zu erkennen war (Abbildung 28, links). Während der Cyclovoltammetrie-Messung findet eine Ein-Elektronen-Oxidation der kationischen Ru(II)-Komplexe zu den entsprechenden zweifach positiven Ru(III)-Spezies statt. Daher wurde zum Vergleich die Struktur einer solchen elektrochemisch oxidierten Ru(III)-Spezies am Beispiel des Komplex-Kations **K3**⁺ berechnet und die Spin-Dichte- (ρ) -Verteilung des ungepaarten Elektrons innerhalb des elektrochemisch oxidierten Komplex-Kations **K3**²⁺ mittels Mulliken-Populationsanalyse bestimmt (Tabelle 8).^[95]

Tabelle 8: Mulliken-Spin-Dichte-(ρ)-Verteilung im elektrochemisch oxidierten Komplex-Kation **K3**^{2+a)}

	ρ_{Ru}	ρ_{Cl}	ρ_{P}	ρ_{N^3}	ρ_{N^4}	$\rho_{\text{C}^{10}}$	$\rho_{\text{C}^{12}}$	$\rho_{\text{C}^{14}}$
K3 ²⁺	0.884	0.144	-0.029	-0.014	-0.035	0.020	0.024	0.017

a) Die Spin-Dichte-(ρ)-Verteilung wurde durch Mulliken-Populationsanalyse an der zuvor optimierten Komplexgeometrie auf BP86/def2-TZVP Niveau berechnet.

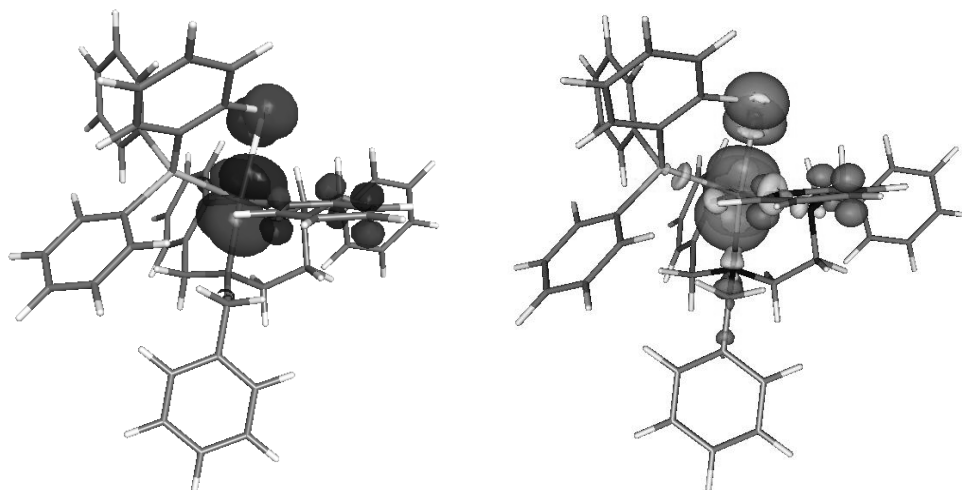


Abbildung 28: links: HOMO des Komplex-Kations **K3**⁺, rechts: Spin-Dichte-Verteilung im elektrochemisch oxidierten Komplex-Kation **K3**²⁺ (positive Spin-Dichte: grün; negative Spin-Dichte: gelb).

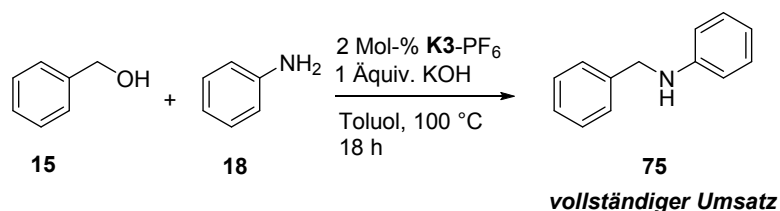
Die Betrachtung der Spin-Dichte-Verteilung in **K3**²⁺ zeigte, dass diese ebenfalls am Metall zentriert ist. Auch hier fanden sich ein wesentlicher Beitrag des Chlorido-Liganden und ein geringer Beitrag des aromatischen Systems eines Pyridins (Abbildung 28, rechts). Ein sehr geringer Anteil an negativer Spin-Dichte war am Phosphoratom und den beiden Stickstoffatomen der Pyridin-Liganden zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die elektrochemische Oxidation des Komplex-Kations **K3**⁺ metallzentriert verläuft und der Chlorido-Ligand eine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung der entsprechenden oxidierten Spezies spielt. Ein Vergleich des HOMOs mit der Spin-Dichte-Verteilung bestätigte, dass die Verwendung von Koopmans' Theorem hier eine geeignete Methode zur Bestimmung der Ionisationspotentiale der Komplexe **K3** bis **K7** und **K9** bis **K12** ist.

4 Ruthenium-katalysierte Alkylierung von Aminen mit Alkoholen

Wie bereits in Kapitel 1.1.2 beschrieben, finden Tetraamin-Ruthenium-Komplexe häufig Anwendung als Katalysatoren in Oxidationsreaktionen. *Che* und Mitarbeiter beschrieben eine elektrochemische Oxidation von Benzylalkohol in Anwesenheit eines strukturell sehr ähnlichen Ruthenium-Komplexes.^[18] Ausgehend von diesen Arbeiten wurde daher das Potential der zuvor hergestellten Ruthenium-Komplexe in der Alkylierung von Anilin mit Benzylalkohol getestet, die über eine intermediäre Oxidation des Benzylalkohols verläuft (vgl. Kapitel 1.3).

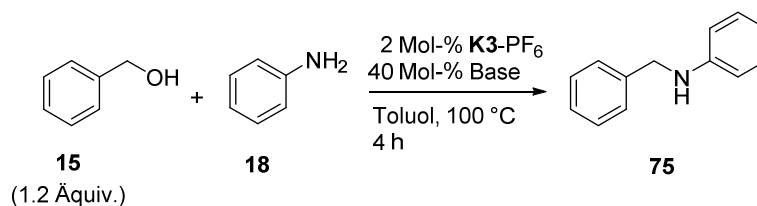
In ersten Testexperimenten wurde die Reaktion von Benzylalkohol **15** mit Anilin **18** in Anwesenheit von 2 Mol-% **K3**-PF₆ als Katalysator durchgeführt, wobei nach 18 h Reaktionszeit und einer Temperatur von 100 °C allerdings kein Umsatz beobachtet werden konnte. Nach Zugabe von einem Äquivalent KOH, verlief die Reaktion jedoch innerhalb von 18 h vollständig zum gewünschten sekundären Amin **75** (Schema 34). Dabei war zu beobachten, dass sich die Reaktionslösung von gelb nach tiefrot färbte. Im Gegensatz dazu blieb die Reaktionslösung ohne Zugabe von KOH gelb.

Schema 34: Alkylierung von Anilin mit Benzylalkohol in Gegenwart von **K3**-PF₆



4.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Aus diesen ersten Experimenten wurde bereits deutlich, dass die Reaktion unter basischen Bedingungen bevorzugt abläuft und der Katalysator durch Zugabe einer Base aktiviert werden kann. Erste Optimierungen zeigten, dass der Einsatz von 1.2 Äquivalenten Benzylalkohol **15** die besten Ausbeuten ergab und lediglich katalytische Mengen an Base bezogen auf die Menge der eingesetzten Substrate ausreichten, um eine gute Aktivität des Katalysators zu erzielen. Zur weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden zunächst verschiedene Basen getestet (Tabelle 9). Dabei wurden 40 Mol-% der entsprechenden Base zugegeben und die Reaktion nach 4 h abgebrochen, um den Einfluss der zugegebenen Base möglichst exakt bestimmen zu können.

Tabelle 9: Einfluss der Base auf die **K3**-PF₆-katalysierte Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**

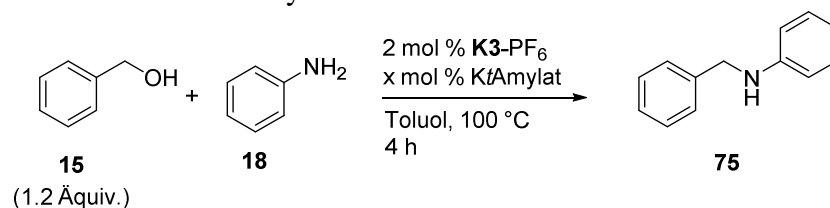
Eintrag ^{a)}	Base	Ausbeute [%] ^{b)}	Eintrag ^{a)}	Base	Ausbeute [%] ^{b)}
1	KOH	77	6	NaH	28
2	KOtAm	93	7	LiH	0
3	KOtBu	94	8	Cs ₂ CO ₃ ^{c)}	24
4	NaOMe	48	9	K ₂ CO ₃ ^{c)}	0
5	KH	98	10	K(acac) ^{d)}	0

a) Ansatz: Anilin **18** (46 μl , 0.50 mmol), Benzylalkohol **15** (62 μl , 0.60 mmol), **K3**-PF₆ (9.6 mg, 0.01 mmol), Base (0.2 mmol), Toluol (0.5 ml); b) Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt; c) Reaktionszeit 22h, d) 10 Mol-% K(acac).

Im Allgemeinen zeigte sich, dass die Verwendung starker Kalium-Basen die besten Ausbeuten an *N*-Benzylanilin **75** lieferte (Einträge 1-3 und Eintrag 5, Tabelle 9). Entsprechende Natrium-Basen lieferten das gewünschte Produkt in wesentlich geringeren Ausbeuten (Einträge 4 und 6, Tabelle 9), während nach Zugabe von LiH (Eintrag 7, Tabelle 9) keine Reaktion beobachtet wurde. Nach Zugabe von Alkali-Carbonaten (Einträge 8 und 9, Tabelle 9) oder K(acac) (Eintrag 10, Tabelle 9) zeigte sich auch nach längeren Reaktionszeiten lediglich ein geringer bis kein Umsatz zu *N*-Benzylanilin **75**.

Im Weiteren wurde die Menge an zugesetzter Base optimiert. Dazu wurde *Kt*Amylat eingesetzt, das als 1.7 M Lösung in Toluol verfügbar war und somit eine exakte Dosierung der zugegebenen Menge an Base erlaubte. Wie im Vorherigen bereits gezeigt, lief die Reaktion von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** in Abwesenheit einer Base nicht ab (Eintrag 1, Tabelle 10). Bei Zugabe von 4 Mol-% *Kt*Amylat wurden nach 4 h Reaktionszeit lediglich 6 % *N*-Benzylanilin **75** detektiert (Eintrag 2, Tabelle 10). Eine Erhöhung der Menge an zugegebener Base wirkte sich positiv auf die Aktivität des Komplexes **K3**-PF₆ aus. So konnte bei Zugabe von 10 Mol-% *Kt*Amylat *N*-Benzylanilin **75** bereits in 85 % Ausbeute erhalten werden (Eintrag 5, Tabelle 10), während eine Erhöhung der zugegebenen Menge an *Kt*Amylat um 30 Mol-% auf insgesamt 40 Mol-% dagegen nur eine weitere Steigerung der Ausbeute um 8 % lieferte (Eintrag 6, Tabelle 10).

Tabelle 10: Einfluss der zugegebenen Menge an *KtAmylat* auf die **K3**-PF₆-katalysierte Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**

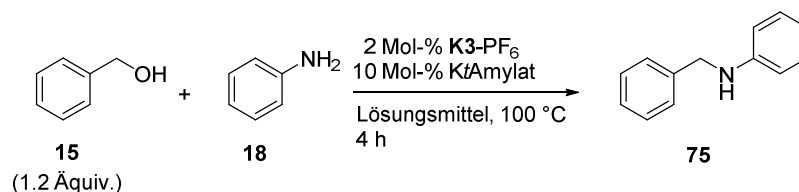


Eintrag ^{a)}	KOtAm [Mol-%]	Ausbeute [%] ^{b)}	Eintrag ^{a)}	KOtAm [Mol-%]	Ausbeute [%] ^{b)}
1	0	0	4	8	69
2	4	6	5	10	85
3	6	23	6	40	93

a) Ansatz: Anilin **18** (46 µl, 0.50 mmol), Benzylalkohol **15** (62 µl, 0.60 mmol), **K3**-PF₆ (9.6 mg, 0.01 mmol), *KtAmylat* (0 mmol - 0.2 mmol), Toluol (0.5 ml); b) Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt.

Da bei einem Verhältnis von Katalysator zu Base von 1:5 bereits eine hohe Katalysatoraktivität erzielt wurde, wurde die **K3**-PF₆-katalysierte Alkylierung von Aminen mit Alkoholen im Folgenden mit 10 Mol-% *KtAmylat* durchgeführt. Die Zugabe von *KtAmylat* zu einer Suspension des Katalysators bewirkte direkt einen Farbumschlag von gelb nach tiefrot, woran sich eine erfolgreiche Aktivierung des Katalysators erkennen ließ. Aus dem notwendigen Überschuss an Base relativ zum Katalysator **K3**-PF₆ lässt sich allerdings schließen, dass die Base nicht ausschließlich zur Aktivierung des Katalysators benötigt wurde sondern auch, dass basische Reaktionsbedingungen die Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** begünstigten.

Im Folgenden wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktion von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** zu *N*-Benzylanilin **75** untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion am Besten in unpolar-aprotischen Lösungsmitteln verlief, wobei in Toluol eine höhere Ausbeute erzielt wurde (Eintrag 1, Tabelle 11) als in etherischen Lösungsmitteln (Einträge 2-4, Tabelle 11). In Pyridin als basisch-polarem Lösungsmittel konnten lediglich 17 % des gewünschten Produktes erhalten werden (Eintrag 6, Tabelle 11), während die Verwendung von aprotisch-polaren Lösungsmitteln die Reaktion vollständig inhibierte (Einträge 7 und 8, Tabelle 11).

Tabelle 11: Einfluss des Lösungsmittels auf die **K3**-PF₆-katalysierte Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**

Eintrag ^{a)}	Lösungsmittel	Ausbeute [%] ^{b)}	Eintrag ^{a)}	Lösungsmittel	Ausbeute [%] ^{b)}
1	Toluol	77	5	Diglyme	43
2	THF	45	6	Pyridin	17
3	Dioxan	67	7	DMF	0
4	DME	68	8	CH ₃ CN	0

a) Ansatz: Anilin **18** (46 μ l, 0.50 mmol), Benzylalkohol **15** (62 μ l, 0.60 mmol), **K3**-PF₆ (9.6 mg, 0.01 mmol), KtAmylat (0.05 mmol), Lösungsmittel (0.5 ml); b) Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt.

Unter den optimierten Bedingungen mit 2 Mol-% **K3**-PF₆ und 10 Mol-% KtAmylat bei 100 °C in Toluol wurde der zeitliche Verlauf der **K3**-PF₆-katalysierten Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** verfolgt (Abbildung 29, oben). Dabei zeigte sich, dass der Umsatz zu *N*-Benzylanilin **75** bereits nach 10 h vollständig war. Während und nach der Reaktion war immer ein gewisser Anteil des Imins **76** erkennbar, welches als Zwischenprodukt entstand. Nach etwa zwei Stunden erreichte dieser Anteil sein Maximum von etwa 10 % und sank im Laufe der Reaktion auf 6 % ab. Nach einer Reaktionszeit von 24 h konnten 90 % *N*-Benzylanilin **75** und 6 % *N*-Benzylidenanilin **76** detektiert werden. Das Auftreten von *N*-Benzylidenanilin **76** als Nebenprodukt deutet darauf hin, dass die Reaktion über einen „Wasserstoff-Autotransfer“ Mechanismus verläuft (vgl. Abbildung 8, Kapitel 1.3).

Um den Einfluss des tetradentaten Liganden auf die Katalyseaktivität zu untersuchen, wurde der zeitliche Verlauf der **K3**-PF₆-katalysierten Reaktion von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** mit dem der RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierten Reaktion verglichen. Dabei zeigte sich ein deutlicher Anstieg der Katalysatoraktivität in Anwesenheit des tetradentaten Liganden (Abbildung 29, unten).^[82] Im Falle von RuCl₂(PPh₃)₃, das von *Watanabe* bereits 1981 in dieser Reaktion bei Temperaturen oberhalb 150°C eingesetzt wurde,^[39] war unter den zuvor optimierten Reaktionsbedingungen nach 10 h ebenfalls kein weiterer Umsatz zu beobachten. Allerdings wurde *N*-Benzylanilin **75** in lediglich 20 % erhalten, wobei *N*-Benzylidenanilin **76** als Hauptprodukt gebildet wurde. Die hohe Aktivität von **K3**-PF₆ in der Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**, zeigte der Vergleich mit weiteren gängigen

Katalysatorsystemen. Konnte bei Verwendung von **K3**-PF₆ *N*-Benzylanilin **75** nach 4 h in 85 % Ausbeute erhalten werden, lieferte [Ru(*p*-Cymene)Cl₂]₂ in Kombination mit dppf **75** unter den zuvor optimierten Reaktionsbedingungen in lediglich 26 %^[45] während Ru₃(CO)₁₂ in Kombination P(*o*-Tol)₃ keine Reaktion zeigte.^[41]

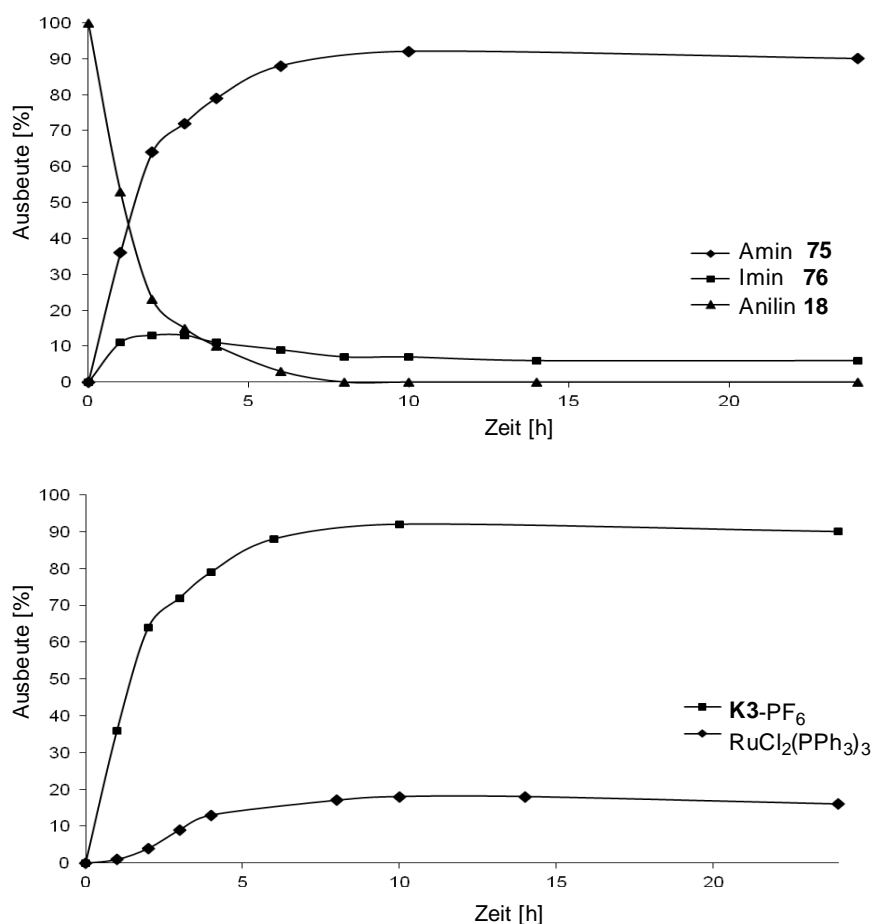
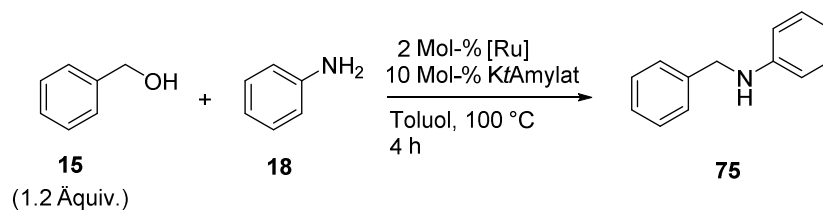


Abbildung 29: oben: Zeitlicher Verlauf der **K3**-PF₆-katalysierten Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**; unten: Vergleich der Aktivität von **K3**-PF₆ mit RuCl₂(PPh₃)₃.^[82]

4.2 Optimierung der Katalysatorstruktur

Zur Optimierung der Katalysatorstruktur wurde zunächst der Einfluss des Gegenions in Komplex **K3** in der Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** untersucht. Dazu wurden die verschiedenen Komplex-Salze **K3**-X in der bisherigen Testreaktion eingesetzt. Während in Abwesenheit eines Katalysators keine Reaktion zu beobachten war (Eintrag 1, Tabelle 12), zeigte Komplex **K3** in Anwesenheit verschiedener Gegenionen eine gute Aktivität.^[82]

Tabelle 12: Einfluss verschiedener Anionen in Komplex **K3** auf die Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** und Vergleich mit **K8-BPh₄**^[82]

Eintrag ^{a)}	Komplex	Ausbeute [%] ^{b)}	Eintrag ^{a)}	Komplex	Ausbeute [%] ^{b)}
1	--	--	5	K3-TfO	83
2	K3-Cl	76	6	K3-BF₄	69
3	K3-PF₆	80	7	K3-BPh₄	71
4	K3-SbF₆	2	8	K8-BPh₄	68

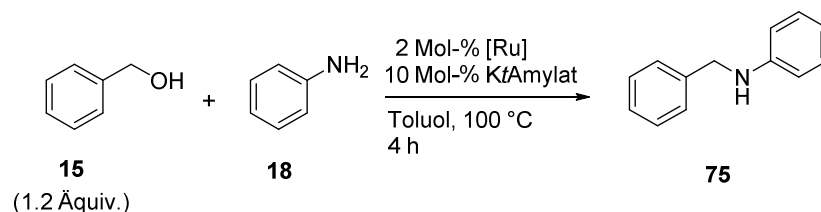
a) Ansatz: Anilin **18** (23 μl , 0.25 mmol), Benzylalkohol **15** (26 μl , 0.30 mmol), [Ru] (0.005 mmol), KtAmylat (14 μl , 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml); b) Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt.

Interessanterweise wurde jedoch bei Verwendung von **K3-SbF₆** lediglich ein Umsatz der Substrate zu *N*-Benzylanilin **75** von 2 % beobachtet (Eintrag 4, Tabelle 12). Auch wenn der Großteil der eingesetzten Anionen gute Ausbeuten lieferte, lässt sich aus diesen Ergebnissen schließen, dass die Verwendung eines geeigneten Anions einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität des Komplexes **K3** besitzt. Ein Vergleich der beiden BPh₄-Salze **K3-BPh₄** und **K8-BPh₄** zeigte eine vergleichbare Aktivität beider Komplexe (Einträge 7 und 8, Tabelle 12), woraus sich schließen lässt, dass der Einfluss der Substituenten an den Stickstoffatomen des Ethylendiamin-Rückgrates des Liganden eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Um die elektronischen Einflüsse des tetradentaten Amin-Liganden und des Phosphin-Liganden auf die katalytische Aktivität der entsprechenden Komplexe zu untersuchen, wurden die zuvor hergestellten *N*-Benzyl-substituierten Komplexe **K4-PF₆** bis **K7-PF₆** und **K9-PF₆** bis **K13-PF₆** ebenfalls in der Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** eingesetzt. Die Anwesenheit verschiedener Substituenten zeigte dabei einen großen Einfluss (Tabelle 13).^[82]

So wurde eine verringerte katalytische Aktivität bei Verwendung der Komplexe mit in 4-Position substituierten Pyridinen **K4-PF₆** und **K5-PF₆** beobachtet (Einträge 1 und 2, Tabelle 13). Der Einsatz des *N-p*-Chlorbenzyl-substituierten Komplexes **K6-PF₆** führte zu einer signifikant niedrigeren Ausbeute an *N*-Benzylanilin (Eintrag 3, Tabelle 13), während der *N-p*-Methoxybenzyl-substituierte Komplex **K7-PF₆** eine vergleichbare Aktivität mit der von **K3-PF₆** zeigte (Eintrag 4, Tabelle 13).

Tabelle 13: Elektronische Einflüsse am tetradentaten Amin-Liganden und am Phosphin-Liganden auf die Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**^[82]



Eintrag ^{a)}	Komplex	Ausbeute [%] ^{b),c)}	Eintrag ^{a)}	Komplex	Ausbeute [%] ^{b),c)}
1	K4 -PF ₆	30	6	K9 -PF ₆	76
2	K5 -PF ₆	27	7	K10 -PF ₆	84
3	K6 -PF ₆	42	8	K11 -PF ₆	42
4	K7 -PF ₆	73	9	K12 -PF ₆	86
5	α/β - K1 -Cl	4	10	K13 -PF ₆	78

a) Ansatz: Anilin **18** (23 μl , 0.25 mmol), Benzylalkohol **15** (26 μl , 0.30 mmol), [Ru] (0.005 mmol), KtAmylat (14 μl , 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml); b) Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt.

Bei Austausch des PPh₃-Liganden gegen einen DMSO-Liganden konnten lediglich 4 % des gewünschten Produkts detektiert werden, wobei hier der entsprechende Komplex **K1**-Cl als Gemisch der *cis*- α und *cis*- β Isomere eingesetzt wurde (Eintrag 5, Tabelle 13). Daraus lässt sich schließen, dass die Anwesenheit des Phosphin-Liganden eine entscheidende Rolle für die katalytische Aktivität der Komplexe spielt. Der Austausch des PPh₃-Liganden gegen andere Phosphine zeigte ebenfalls einen großen Einfluss auf die Aktivität der entsprechenden Komplexe. Die Verwendung von Komplexen mit stärkeren σ -Donor-Liganden wie P(*p*-MeC₆H₄)₃, P(*p*-MeOC₆H₄)₃ oder P(CyPh₂) lieferte *N*-Benzylanilin **75** in guten Ausbeuten (Einträge 6, 7 und 10, Tabelle 13), während der Einsatz des elektronenärmeren Phosphins P(*p*-FC₆H₄)₃ zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität des Komplexes **K11**-PF₆ führte (Eintrag 8, Tabelle 13). Der Komplex **K12**-PF₆, der den *N*-*p*-Methoxybenzyl-substituierten Liganden **L7** und den monodentaten Phosphin-Liganden P(*p*-MeOC₆H₄)₃ enthält, zeigte ebenfalls eine sehr hohe Aktivität (Eintrag 9, Tabelle 13).

Um weitere Einblicke in Struktur-Reaktivitätsbeziehungen zu erlangen, wurden die Ausbeuten an *N*-Benzylanilin **75**, die mit den jeweiligen Komplexen nach 4 h erhalten wurden, mit den zuvor berechneten HOMO-Energien der Komplexe korreliert (Abbildung 30). Komplexe mit einer HOMO-Energie in einem Bereich von -4.9 eV zeigten die höchste katalytische Aktivität in der Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**. Bei

elektronenärmeren Komplexen mit HOMO-Energien im Bereich von -5.0 bis -5.1 eV wurde eine wesentlich geringere katalytische Aktivität festgestellt. Das Gleiche wurde für den elektronenreicheren Komplex **K5**-PF₆ mit einer HOMO-Energie von -4.76 eV beobachtet. Somit lässt sich feststellen, dass ausgewogene elektronische Eigenschaften der Komplexe für eine optimale katalytische Aktivität notwendig sind.^[82]

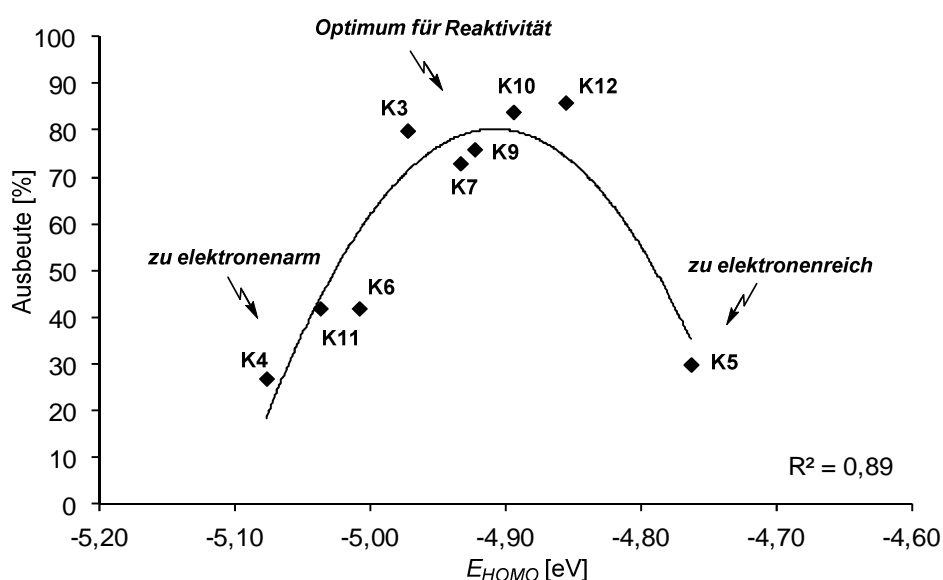
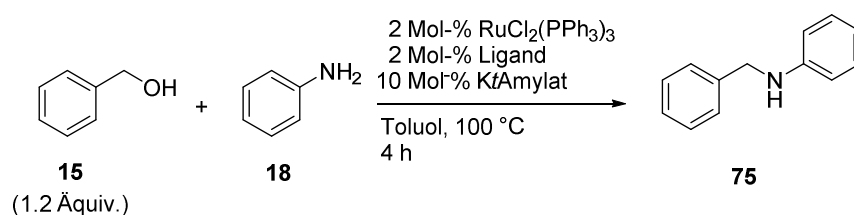


Abbildung 30: Ausbeute des gebildeten *N*-Benzylanilins **75** in Abhängigkeit der HOMO-Energien der Komplex-Kationen der eingesetzten Komplexe.^[82]

Bei Betrachtung des Mechanismus der Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** (vgl. Abbildung 8, Kapitel 1.3) lässt sich vermuten, dass die Oxidation bzw. Dehydrogenierung des Benzylalkohols **15** im ersten Schritt der Reaktion mit elektronenärmeren Komplexen bevorzugt abläuft.^[96] Um den gebildeten Benzaldehyd abzufangen bevor er wieder zu Benzylalkohol reduziert werden kann, muss eine schnelle Iminbildung erfolgen, die nicht direkt vom eingesetzten Katalysator beeinflusst wird. Die Reduktion des Imins **76** im letzten Schritt der Reaktion sollte bei Verwendung eines elektronenreichen Komplexes erleichtert sein. Aus diesen Überlegungen wird ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidations-/Reduktions-Teilschritte im Laufe des Katalysezyklus genau abgestimmt und die elektronischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren somit exakt an die erforderlichen Kinetiken angepasst sein müssen, um eine hohe katalytische Aktivität zu erreichen.

Die Liganden **L2**, **L3** und **L9** bis **L11** lieferten in der Reaktion mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ nicht die gewünschten Komplexe. *In situ* Mischungen dieser Liganden mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ bildeten ebenfalls keine Katalysatoren, die eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ zeigten (Tabelle 14). Im Gegensatz dazu, konnte bei *in situ* generierten Katalysatoren der Liganden **L1** und **L8**, mit denen zuvor auch die entsprechenden Komplexe isoliert werden konnten, eine hohe katalytische Aktivität festgestellt werden (Einträge 2 und 5, Tabelle 14).

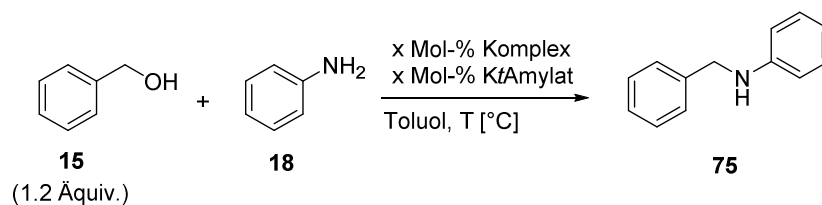
Tabelle 14: Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** mit *in situ* generierten Katalysatoren aus $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und **L1-L3** bzw. **L8-L11**



Eintrag ^{a)}	Ligand	Ausbeute [%] ^{b)}	Eintrag ^{a)}	Ligand	Ausbeute [%] ^{b)}
1	--	8	6	L9	11
2	L1	85	7	L10	6
3	L2	10	8	L11	9
4	L3	17	9	L11^{c)}	7
5	L8	74			

a) Ansatz: Anilin **18** (23 μl , 0.25 mmol), Benzylalkohol **15** (26 μl , 0.30 mmol), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (4.8 mg, 0.005 mmol), Ligand (0.005 mmol), *KtAmylat* (14 μl , 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml); b) Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt; c) 2 Äquivalente **L11** (0.01 mmol) relativ zu $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Nachdem die Katalyseaktivität der einzelnen Komplexe evaluiert war, wurde Komplex **K10-PF₆** eingesetzt, um abschließend den Einfluss der Temperatur und der Katalysatorladung zu überprüfen. Hierbei zeigte sich, dass bei einer Absenkung der Reaktionstemperatur auf 80 °C die Reaktion deutlich langsamer verlief und bei 60 °C auch nach 24 h kein Umsatz zum gewünschten Produkt **75** zu beobachten war (Tabelle 15, links). Erniedrigung der Katalysatorladung auf 1 Mol-% lieferte *N*-Benzylanilin **75** nach 24 h in etwas geringerer Ausbeute von 74 %, während bei Verwendung von 0.5 Mol-% des Katalysators **75** in lediglich 46 % erhalten wurde (Tabelle 15, rechts).

Tabelle 15: Einfluss der Temperatur (links) und Einfluss der Katalysator-Ladung (rechts) auf die **K10**-PF₆-katalysierte Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**

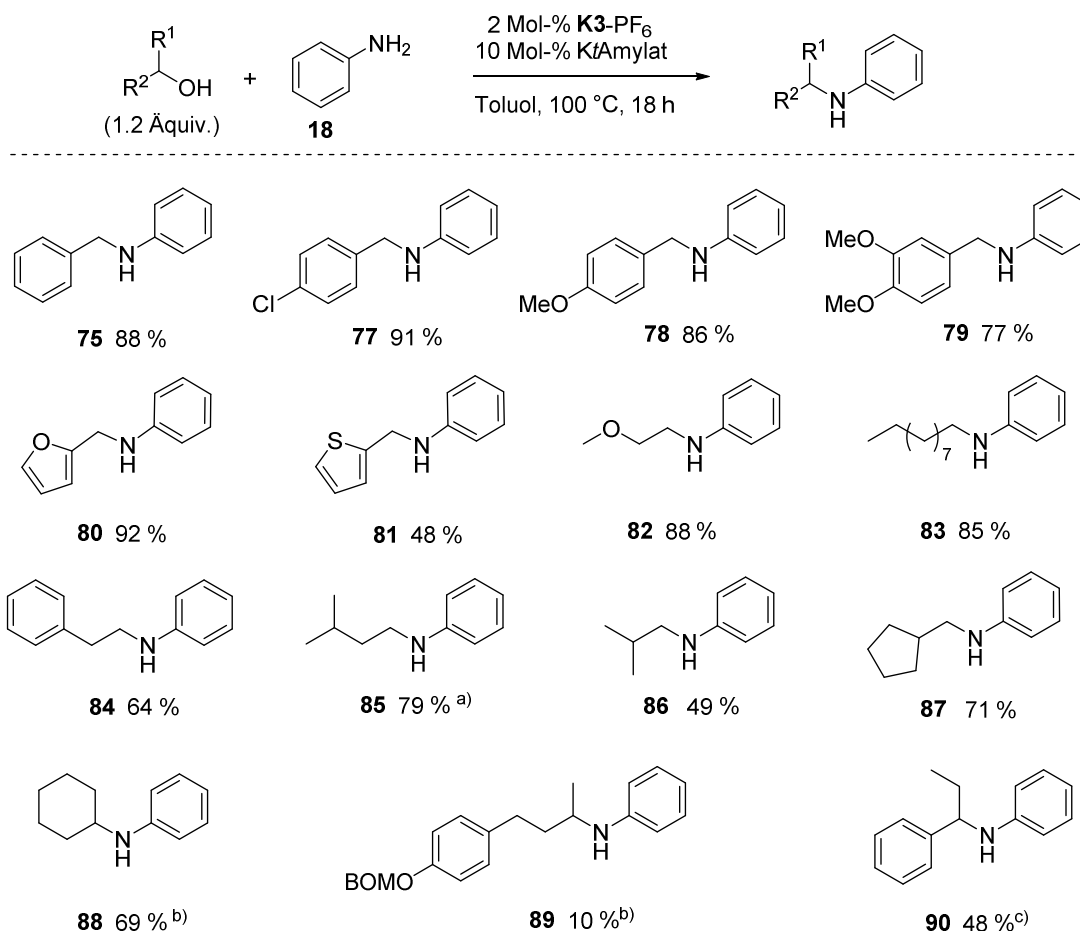
T [°C] ^{a)}	Ausbeute (%)			K10 -PF ₆ ^{c)}	Ausbeute (%)		
	4 h ^{b)}	8 h ^{b)}	24 h ^{b)}		4 h ^{b)}	8 h ^{b)}	24 h ^{b)}
60	0 %	0 %	0 %	0.5 Mol-%	9 %	22 %	46 %
80	3 %	8 %	31 %	1 Mol-%	20 %	57 %	74 %
100	84 %	88 %	90 %	2 Mol-%	84 %	88 %	90 %

a) Ansatz: Anilin **18** (23 μl , 0.25 mmol), Benzylalkohol **15** (26 μl , 0.30 mmol), **K10**-PF₆ (5.1 mg, 0.005 mmol), KtAmylat (14 μl , 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml); b) Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt; c) Ansatz: Anilin **18** (23 μl , 0.25 mmol), Benzylalkohol **15** (26 μl , 0.30 mmol), **K10**-PF₆ (5.00 μmol –1.25 μmol), KtAmylat (25.0 μmol –6.3 μmol), Toluol (0.25 ml).

4.3 **K3**-PF₆-katalysierte Alkylierung von Anilin mit verschiedenen Alkoholen

Um die Anwendungsbreite des entwickelten Katalysatorsystems zu untersuchen, wurde Anilin **18** in Anwesenheit des am besten verfügbaren Komplexes **K3**-PF₆ mit verschiedenen Alkoholen umgesetzt. Dabei lieferten eine Reihe an primären benzyliischen und aliphatischen Alkoholen die entsprechenden sekundären Amine unter den zuvor optimierten Reaktionsbedingungen in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 35).^[82] Sekundäre Alkohole weisen in Alkylierungsreaktionen von Aminen eine wesentlich geringere Reaktivität auf. Jedoch konnte Anilin **18** nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150 °C mit Cyclohexanol und einem 4-Phenylbutan-2-ol-Derivat zu den Produkten **88** und **89** alkyliert werden. Nach zusätzlicher Erhöhung der Katalysatorladung konnte Anilin **18** auch mit 1-Phenylpropan-1-ol zu **90** umgesetzt werden. Dies sind drei der wenigen Beispiele einer Ruthenium-katalysierten Alkylierung von aromatischen Aminen mit sekundären Alkoholen.^[39] Reaktionen dieser Substratkombination sind ansonsten nur mit in der Regel reaktiveren Iridium-Katalysatoren beschrieben.^[97]

Schema 35: **K3-PF₆** katalysierte Alkylierung von Anilin **18** mit verschiedenen primären und sekundären Alkoholen^[82]



Ansatz: Anilin **18** (46 μ l, 0.50 mmol), Alkohol (0.60 mmol), **K3-PF₆** (9.6 mg, 0.01 mmol), KtAmylat (29 μ l, 0.05 mmol), Toluol (0.5 ml); Isolierte Ausbeuten; a) mit **K10-PF₆** (10.6 mg, 0.01 mmol); b) 150 °C c) Anilin **18** (23 μ l, 0.25 mmol), Alkohol (0.30 mmol), **K3-PF₆** (12 mg, 0.013 mmol), KtAmylat (37 μ l, 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml), 150 °C.

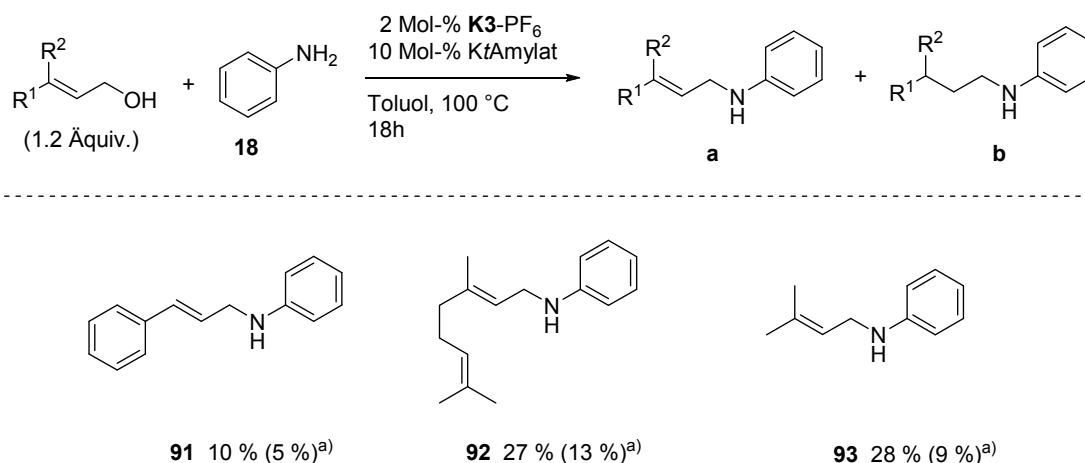
4.4 **K3-PF₆**-katalysierte Alkylierung von Anilin mit Allylalkoholen

Das Konzept des „Wasserstoff Autotransfers“ stellt eine interessante Möglichkeit zur Synthese von Allylaminen dar. Während für die Synthese von Allylaminen durch allylische Substitution in der Regel eine Abgangsgruppe benötigt wird,^[98] könnten hier die gut verfügbaren Allylalkohole direkt eingesetzt werden.

In der **K3-PF₆**-katalysierten Alkylierung von Anilin **18** mit verschiedenen Allylalkoholen konnten die gewünschten Allyl-Arylamine allerdings nur in geringen Ausbeuten erhalten werden (Schema 36), wobei in allen Fällen die entsprechenden Alkyl-Arylamine als Nebenprodukte gebildet wurden. Dies lässt sich durch das Auftreten einer Ruthenium-katalysierten Isomerisierung der Allylalkohole zu den entsprechenden gesättigten Aldehyden erklären, die als Konkurrenzreaktion zu der allylischen Oxidation zu den α,β -ungesättigten

Aldehyden stattfand.^[99] Die so gebildeten Aldehyde reagierten anschließend mit Anilin **18** zu den entsprechenden sekundären Aryl-Allylaminen bzw. Aryl-Alkylaminen. Die Bildung der gesättigten Aldehyde durch Isomerisierung lieferte allerdings keinen Wasserstoff, der für die Reduktion der intermediär gebildeten Imine benötigt wurde.^[49] Daher stand insgesamt zu wenig Wasserstoff für eine vollständige Reaktion zur Verfügung, wodurch auch die geringen Gesamtausbeuten erklärt werden können.

Schema 36: K3-PF₆-katalysierte Alkylierung von Anilin **18** mit Allylalkoholen

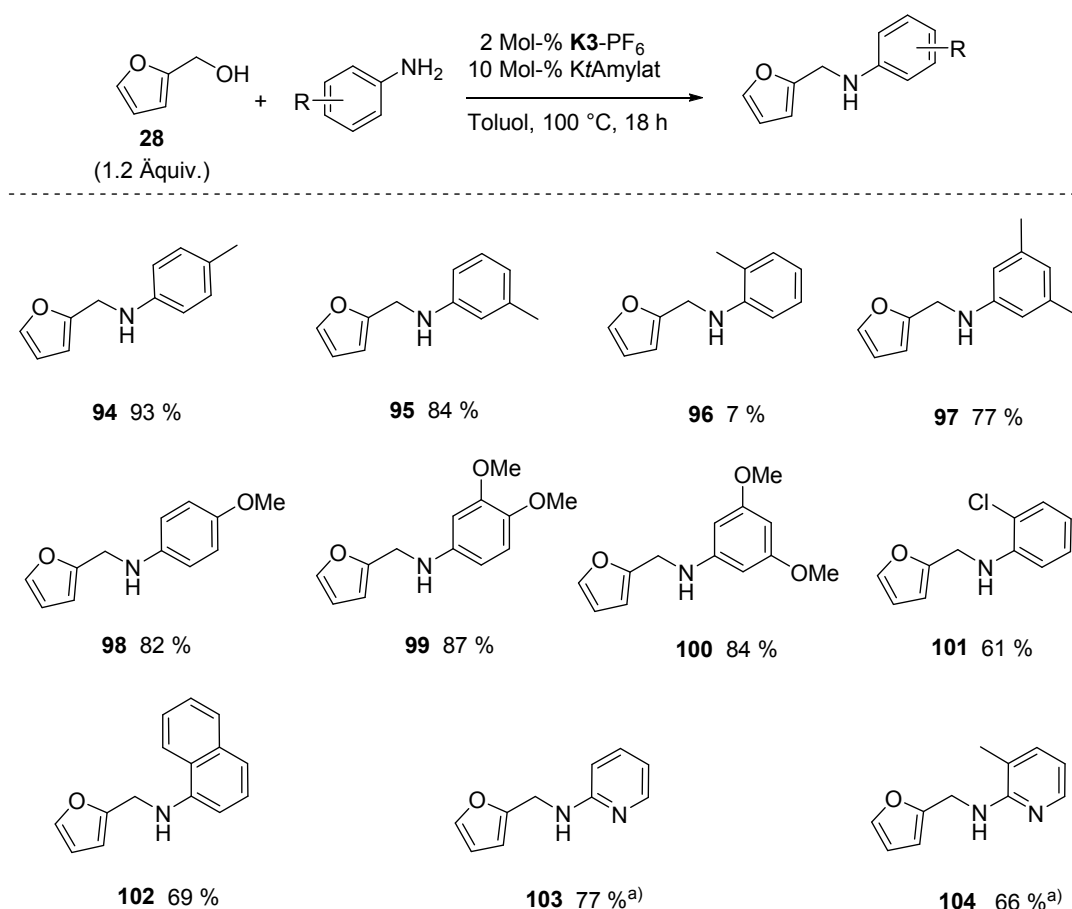


Ansatz: Anilin **18** (46 μ l, 0.50 mmol), Allylalkohol (0.60 mmol), K₃-PF₆ (9.6 mg, 0.01 mmol), KtAmylat (29 μ l, 0.05 mmol), Toluol (0.5 ml); Isolierte Ausbeuten; a) Werte in Klammern geben Ausbeute der entsprechenden Alkyl-Arylamine **b** an.

4.5 K₃-PF₆-katalysierte Alkylierung verschiedener Anilin-Derivate mit Furfurylalkohol

Weiterhin wurde der Einsatz von K₃-PF₆ in der Alkylierung verschiedener Amine mit Furfurylalkohol **28** untersucht (Schema 37). Unter den Standardreaktionsbedingungen konnte eine Reihe an Anilin-Derivaten mit Furfurylalkohol **28** alkyliert werden.^[82] Während *meta*- und *para*-Substituenten am Anilin die Reaktivität nicht beeinflussten und die entsprechenden Produkte in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden konnten, lieferten *ortho*-substituierte Anilin-Derivate etwas geringere Ausbeuten. Auffälligerweise konnte bei Verwendung von *ortho*-Methylanilin das gewünschte Produkt **96** in lediglich 7 % Ausbeute erhalten werden. Für die Alkylierung von heteroaromatischen Aminen mit Furfurylalkohol **28** waren 5 Mol-% K₃-PF₆ bei einer höheren Temperatur von 150 °C notwendig. Aliphatische Amine wie Benzylamin, Cyclohexylamin oder *n*-Butylamin konnten wie die sekundären Amine *N*-Methylanilin, Morpholin oder Pyrrolidin unter den Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden.

Schema 37: **K3**-PF₆-katalysierte Alkylierung verschiedener aromatischer Amine mit Furfurylalkohol **28**^[82]



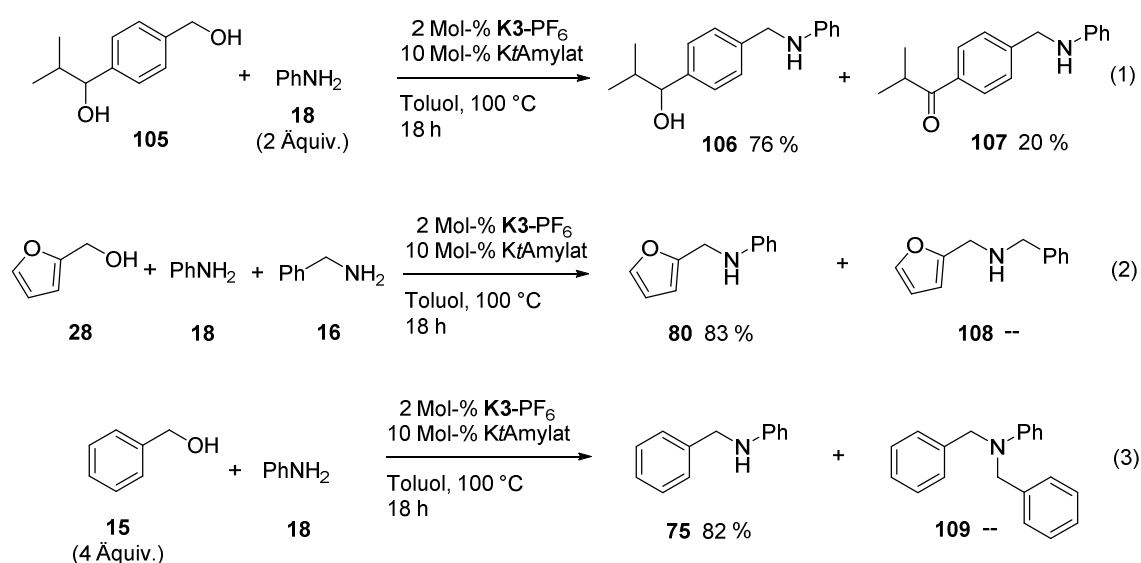
Ansatz: Amin (0.50 mmol), Furfurylalkohol **28** (52 μ l, 0.60 mmol), **K3**-PF₆ (9.6 mg, 0.01 mmol), *Kt*Amylat (29 μ l, 0.05 mmol), Toluol (0.5 ml); Isolierte Ausbeuten; a) Amin (0.25 mmol), Furfurylalkohol **28** (26 μ l, 0.30 mmol), **K3**-PF₆ (12 mg, 0.013 mmol), *Kt*Amylat (37 μ l, 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml), 150 °C.

4.6 Chemoselektive **K3**-PF₆-katalysierte Alkylierungsreaktionen

Während der Untersuchung des Substratspektrums der **K3**-PF₆-katalysierten Alkylierung von Aminen mit Alkoholen, zeigte die Verwendung von **K3**-PF₆ eine hohe Chemoselektivität zu Gunsten der Bildung von sekundären Amin-Derivaten aus primären Alkoholen und aromatischen Aminen.^[82] In drei weiteren Modellexperimenten wurde diese beobachtete Chemoselektivität genauer untersucht (Schema 38). So konnte Diol **105** in Anwesenheit von 2 Äquivalenten Anilin **18** selektiv an der primären Hydroxylgruppe in das entsprechende Arylamin-Derivat **106** umgesetzt werden, wobei das Keton **107** als Nebenprodukt gebildet wurde (Schema 38, Gleichung 1). In einem Kreuzexperiment konnte Furfurylalkohol **28** in Anwesenheit von Anilin **18** und Benzylamin **16** selektiv in das alkylierte Anilin-Derivat **80** überführt werden, während eine Alkylierung von Benzylamin **16** auch hier nicht beobachtet

wurde (Schema 38, Gleichung 2). Abschließend wurde Anilin **18** in Gegenwart eines Überschusses an Benzylalkohol **15** umgesetzt (Schema 38, Gleichung 3). Hierbei wurde ausschließlich das monoalkylierte sekundäre Anilin-Derivat **75** in guter Ausbeute isoliert, während das durch zweifache Alkylierung entstehende tertiäre Amin **109** nicht gebildet wurde. Dies steht in deutlichem Unterschied zur Reaktivität von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Von diesem Katalysator ist bekannt, dass er aus primären aromatischen Aminen und primären Alkoholen in Anwesenheit eines Überschusses an Alkohol die entsprechenden tertiären Amine bildet.^[39]

Schema 38: Auftretende Chemoselektivität in der **K3**- PF_6 -katalysierten Alkylierung von Aminen^[82]



4.7 Mechanistische Untersuchungen

4.7.1 Deuterierungsexperimente

Ruthenium-Komplexe können in Anwesenheit dirigierender Gruppen in Aryl- sp^2 -C-H-Bindungen insertieren.^[100] Solche dirigierenden Gruppen wie beispielsweise Carbonyl- oder Imin-Gruppen besitzen Donoratome wie Sauerstoff- oder Stickstoff-Atome. Nach Koordination des Substrats über dieses Donoratom an das Übergangsmetall, wird das Metall in räumliche Nähe zu der *ortho*-C-H-Bindung des Aromaten gebracht und kann so unter Ausbildung eines Metallazyklus in diese insertieren (Abbildung 31). Während der Reaktion von Benzylalkohol **15** mit Anilin **18** sind in allen vorkommenden Zwischenstufen solche potentiell dirigierenden Gruppen vorhanden. Daher sollte untersucht werden, ob während dieser Reaktion eine Insertion des Ruthenium-Komplexes **K3**- PF_6 in eine der *ortho*-C-H-Bindungen der Aromaten in einem produktbildenden Schritt stattfindet. Wäre dies der Fall,

sollte sich das entsprechende *ortho*-Wasserstoffatom des Substrats an einer anderen Stelle im Produkt wiederfinden.

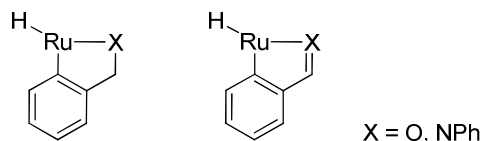
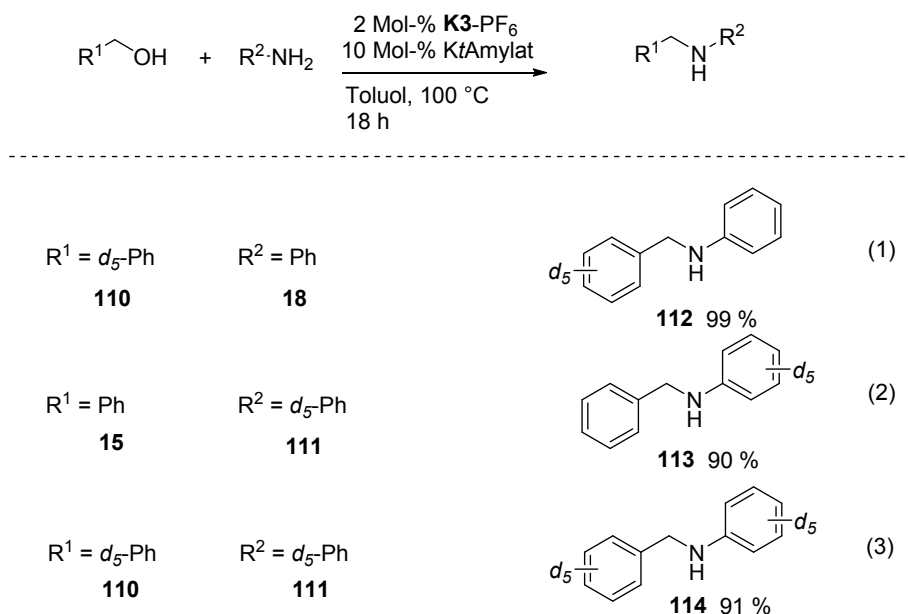


Abbildung 31: Dirigierte Insertion eines Ruthenium-Komplexes in eine Aryl- sp^2 -C-H Bindung.

Unter den Standardreaktionsbedingungen wurden d_5 -Benzylalkohol **110** mit Anilin **18** (Schema 39, Gleichung 1), Benzylalkohol **15** mit d_5 -Anilin **111** (Schema 39, Gleichung 2) und d_5 -Benzylalkohol **110** mit d_5 -Anilin **111** (Schema 39, Gleichung 3) umgesetzt. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der entsprechenden Produkte wurde anschließend untersucht, ob es während der Reaktion zu einer Umverteilung der Deuteriumatome im Produkt im Vergleich zu den eingesetzten Substraten (*Deuterium Scrambling*) kam. Allerdings konnte dies in keinem der drei getesteten Fälle beobachtet werden, sodass auszuschließen ist, dass während der Reaktion eine Insertion von **K3**- PF_6 in einer der Aryl- sp^2 -C-H Bindungen in einem produktbildenden Schritt stattfand.

Schema 39: **K3**- PF_6 -katalysierte Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15**: Deuterierungsexperimente



Ansatz: Anilin **18** bzw. d_5 -Anilin **111** (23 μl , 0.25 mmol), Benzylalkohol **15** bzw. d_5 -Benzylalkohol **110** (26 μl , 0.60 mmol), **K3**- PF_6 (4.8 mg, 0.005 mmol), KtAmylat (14 μl , 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml); Isolierte Ausbeuten.

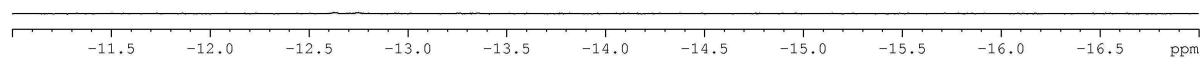
4.7.2 NMR-Experimente

Je nachdem, ob die aktive Spezies des Katalysators während einer (Transfer)Hydrierungsreaktion als Metall-Monohydrid- [MH] oder Metall-Dihydrid-Spezies [MH₂] vorliegt, wird im Allgemeinen bei der mechanistischen Betrachtung von (Transfer)Hydrierungsreaktionen zwischen dem Mono- und dem Dihydrid-Mechanismus unterschieden.^[101] Im Fall der Alkylierung eines Amins mit einem Alkohol liegt ein Spezialfall einer Transferhydrierungsreaktion vor, wobei der allgemein anerkannte Mechanismus ebenfalls über die Bildung einer Metallhydrid-Spezies verläuft.

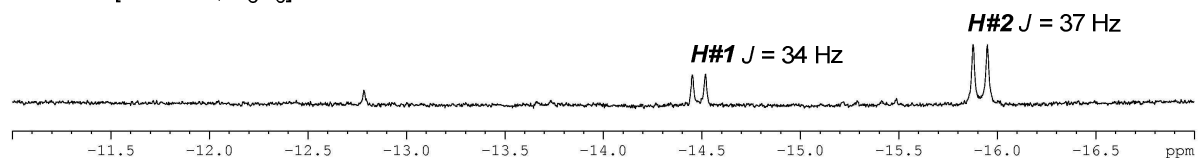
Mittels NMR-Experimenten sollte untersucht werden, ob während der Reaktion das Auftreten einer Rutheniumhydrid-Spezies nachgewiesen werden kann und, ob diese Hinweise auf einen Mono- oder Dihydrid-Mechanismus liefert. Dazu wurde zunächst ein ¹H-NMR-Spektrum von **K3**-PF₆ nach Aktivierung des Komplexes mit KtAmylat aufgenommen (Abbildung 32, **A**). Weitere ¹H-NMR-Spektren wurden während der Reaktion von Anilin mit Benzylalkohol nach 37 % Umsatz zu *N*-Benzylanilin **75** (Abbildung 32, **B**) und nach vollständigem Umsatz aufgenommen (Abbildung 32, **D**).

Aus den aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren ließ sich erkennen, dass nach der Aktivierung des Katalysators zunächst noch keine Ruthenium-Hydrid-Spezies gebildet wurde (Abbildung 32, **A**). Während der Reaktion waren allerdings zwei Dubletts bei $\delta = -14.5$ und $\delta = -15.9$ mit unterschiedlicher Intensität im Verhältnis 1:3 zu erkennen (Abbildung 32, **B**), die nach vollständigem Umsatz wieder verschwunden waren (Abbildung 32, **D**). Durch ³¹P,¹H-(HMQC)-Korrelationsspektren konnte diesen beiden Hydridsignalen jeweils ein Signal im ³¹P-NMR-Spektrum zugeordnet werden. Die Anwesenheit des freien PPh₃ lässt sich auf eine teilweise Zersetzung des Katalysators zurückführen (Abbildung 32, **C**). Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass es sich um zwei verschiedene Ruthenium-Hydrido-Phosphin-Spezies handelte. Die beiden ³¹P,¹H-Kopplungskonstanten ($J = 34$ Hz und $J = 37$ Hz) lassen in beiden Fällen auf eine *cis*-Konfiguration des Hydrido- und des Phosphin-Liganden schließen.

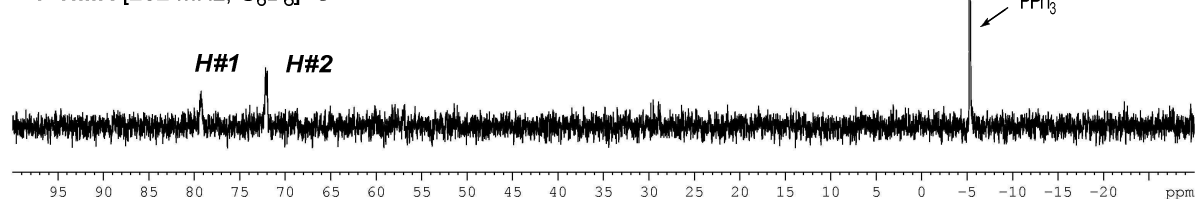
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, C_6D_6] **A**



$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, C_6D_6] **B**



$^{31}\text{P-NMR}$ [202 MHz, C_6D_6] **C**



$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, C_6D_6] **D**

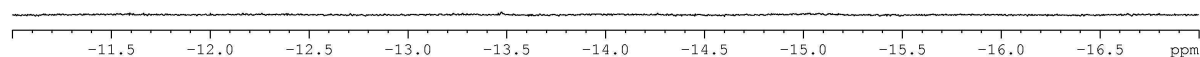


Abbildung 32: Ausschnitte aus den NMR-Spektren der Reaktionslösung vor, während und nach der Alkylierung von Anilin mit Benzylalkohol; **A** Ausschnitt aus dem Hydrid-Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums [300 MHz, C_6D_6] der Reaktionslösung nach Aktivierung von **K3**- PF_6 mit KtAmylat ; **B** Ausschnitt aus dem Hydrid-Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums [500 MHz, C_6D_6] der Reaktionslösung nach 37 % Umsatz; **C** Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums [202 MHz, C_6D_6] der Reaktionslösung nach 37 % Umsatz; **D** Ausschnitt aus dem Hydrid-Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums [300 MHz, C_6D_6] der Reaktionslösung nach vollständigem Umsatz.

Der Hydrido-Ligand übt einen starken *trans*-Effekt aus, wodurch eine wesentlich größere *trans*- $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Kopplung zu erwarten wäre, während die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplung zweier *cis*-orientierter Hydrido-Liganden in der Regel wesentlich kleiner ist (Abbildung 33).^[102]

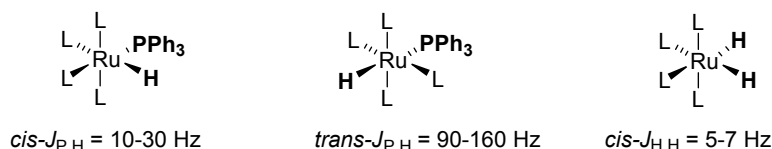


Abbildung 33: $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ - und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Ruthenium-Hydrido-Phosphin bzw. Ruthenium-Dihydrido Komplexen.^[102]

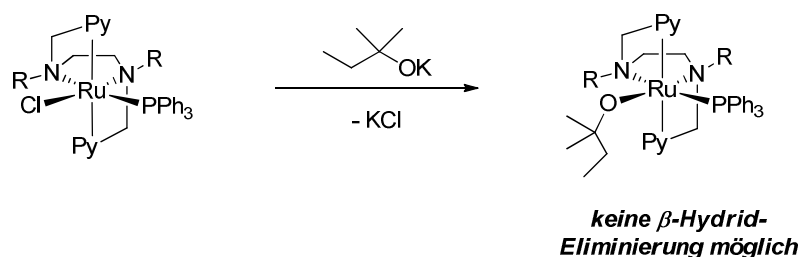
Daher lässt sich also annehmen, dass während der Reaktion von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** mindestens zwei verschiedene Ruthenium-Monohydrid-Spezies gebildet

wurden, in denen der Phosphin-Ligand in *cis*-Konfiguration zu einem Hydrido-Liganden am Metall gebunden blieb. Dies steht im Einklang mit den in Tabelle 13 gemachten Beobachtungen, die zeigten, dass die Anwesenheit eines Phosphin-Ligand maßgeblich für die katalytische Aktivität ist.^[103]

4.7.3 Postulierter Mechanismus

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse lässt sich für die **K3**-PF₆-katalysierte Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** der in Abbildung 34 gezeigte Mechanismus postulieren. Im ersten Schritt wird der Präkatalysator **K3**-PF₆ durch Zugabe von *Kt*Amylat aktiviert,^[96] wobei der Chlorido-Ligand als KCl ausgefällt wird und die dadurch entstehende freie Koordinationsstelle zunächst durch das *t*Amylat besetzt ist, aus dem keine β -Hydrideliminierung zu dem entsprechenden Keton stattfinden kann (Schema 40).

Schema 40: Aktivierung des Präkatalysators **K3**-PF₆ durch *Kt*Amylat



Durch Ligandenaustausch des *t*Amylats mit Benzylalkoholat wird Komplex **(i)** gebildet, aus dem anschließend eine β -Hydrideliminierung zu dem Keton-Hydrido-Komplex **(ii)** stattfinden kann. Bei der Annahme, dass der Phosphin-Ligand während der Reaktion am Metall gebunden bleibt, ist es daher erforderlich, dass eines der Pyridine vom Metallzentrum dissoziiert und so eine freie Koordinationsstelle geschaffen wird, die für eine β -Hydrideliminierung erforderlich ist.^[104] Durch Kondensation von Benzaldehyd **115** und Anilin **18** entsteht der Imin-Hydrido-Komplex **(iii)** in dem das Hydrid auf das Imin übertragen wird. Verschiedene Autoren postulieren, dass die intermediär ablaufende Kondensation in der Koordinationssphäre des Katalysators, nach Koordination beider Reaktionspartner an das Metall stattfindet.^[39b,103] Durch Transprotonierung mit einem weiteren Äquivalent Benzylalkohol **15** wird das gebildete sekundäre Amin **75** aus Komplex **(iv)** unter Rückbildung des aktiven Katalysators **(i)** freigesetzt, wobei das Pyridin wieder an das Ruthenium koordiniert.

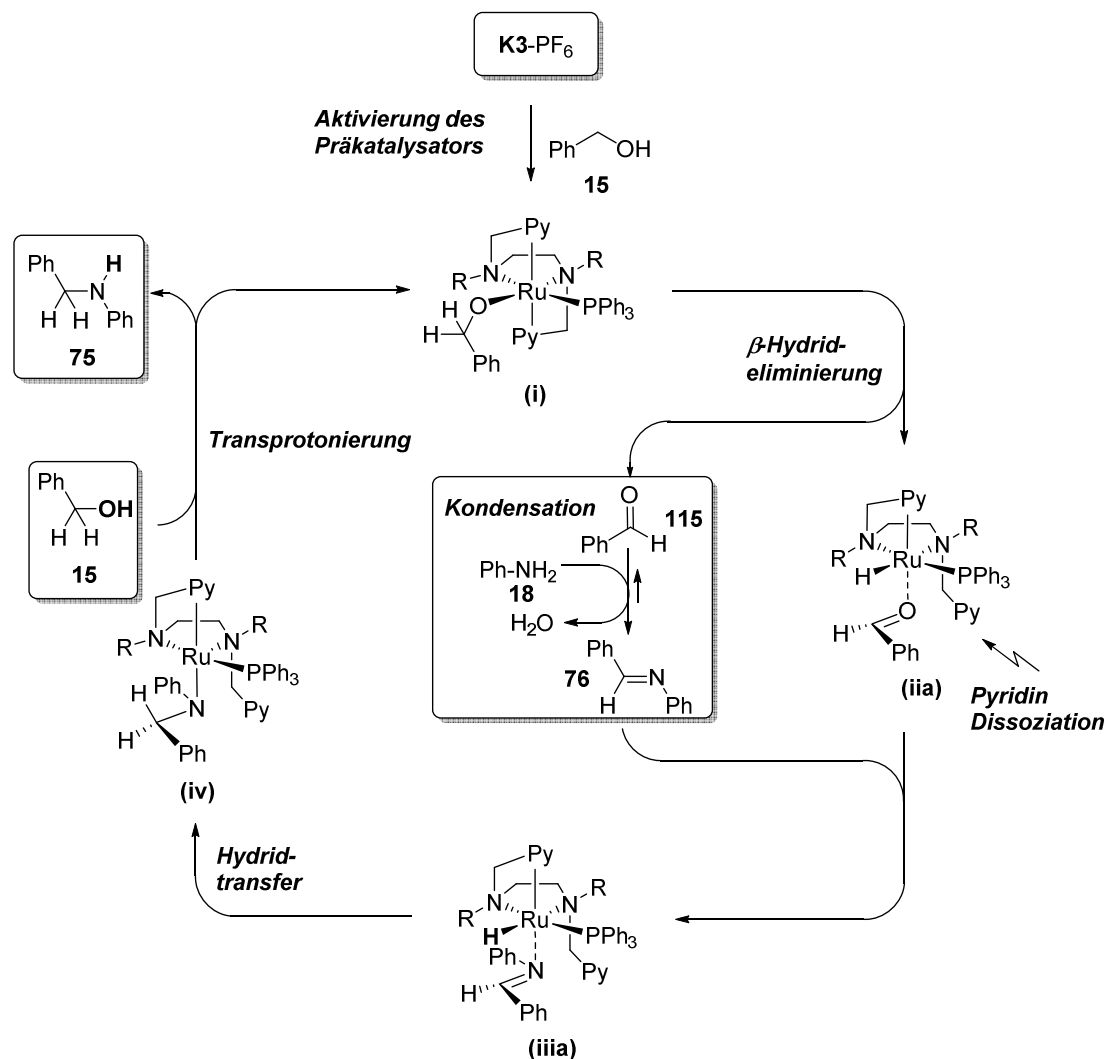


Abbildung 34: Postulierter Mechanismus der $K_3\text{-PF}_6$ -katalysierten Alkylierung von Anilin 18 mit Benzylalkohol 15.

Auch wenn aus den vorherigen NMR-Studien hervorgeht, dass während der Reaktion zwei verschiedene *cis*-Ruthenium-Hydrido-Phosphin Spezies gebildet werden, lassen sich keine weiteren Aussagen über deren genaue Struktur machen. Neben den Komplexen (ii) und (iii) können durch Dissoziation des anderen Pyridins auch die Komplexe (iib) und (iiib) bzw. die entsprechenden Komplexe (iic)/(iiic) und (iid)/(iiid) gebildet werden (Abbildung 35).

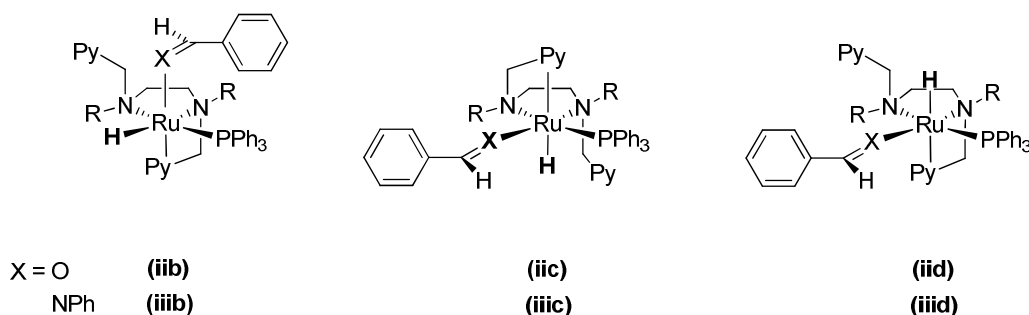


Abbildung 35: Weitere mögliche *cis*-Ruthenium-Hydrido-Phosphin Spezies.

Weiterhin lässt sich keine Aussage darüber machen, ob die beobachteten Ruthenium-Hydrido-Phosphin Komplexe wirklich zu den katalytisch aktiven Spezies gehören. Sie können auch potentiell katalytisch inaktiven Carbonyl-Spezies (Abbildung 36, (v)) zugeordnet werden, die ebenfalls eine *cis*-Konfiguration des Hydrido- und des Phosphin-Liganden aufweisen. Als typischer Pfad zur Katalysatorinhibierung tritt nach β -Hydrideliminierung primärer Alkohole häufig die Decarbonylierung der gebildeten Aldehyde unter Ausbildung der entsprechenden Carbonyl-Komplexe (v) als Konkurrenz-Reaktion zu der Imin-Bildung auf (Abbildung 36).^[39a,103,105] Aufgrund der starken Metall-Carbonyl Bindung ist diese Koordinationsstelle irreversibel besetzt und die so gebildeten Carbonyl-Komplexe besitzen daher in der Regel keine katalytische Aktivität mehr. Auch die hier gezeigte mögliche Bildung eines Ruthenium-Hydrido-Carbonyl Komplexes (v) als Pfad der Katalysatorinhibierung ist mit dem in Abbildung 34 gezeigten Mechanismus in Einklang.

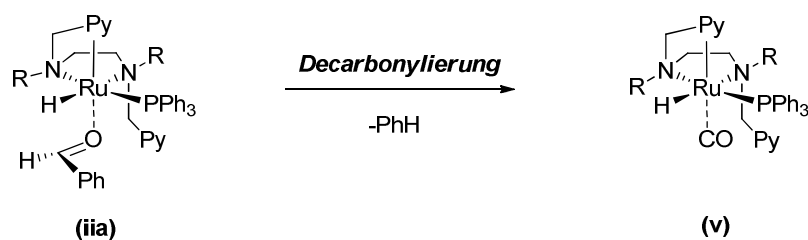


Abbildung 36: Mögliche Bildung eines potentiell katalytisch inaktiven Ruthenium-Hydrido-Carbonyl-Komplexes.

4.7.4 Elektrochemie der aktivierten Spezies des Komplexes **K3-PF₆**

Um Einblicke zu erhalten wie sich die Aktivierung des Komplexes **K3-PF₆** auf dessen elektronische Eigenschaften auswirkt, wurde das elektrochemische Verhalten von **K3-PF₆** nach Zugabe von fünf Äquivalenten *Kt*Amylat untersucht (Abbildung 37).

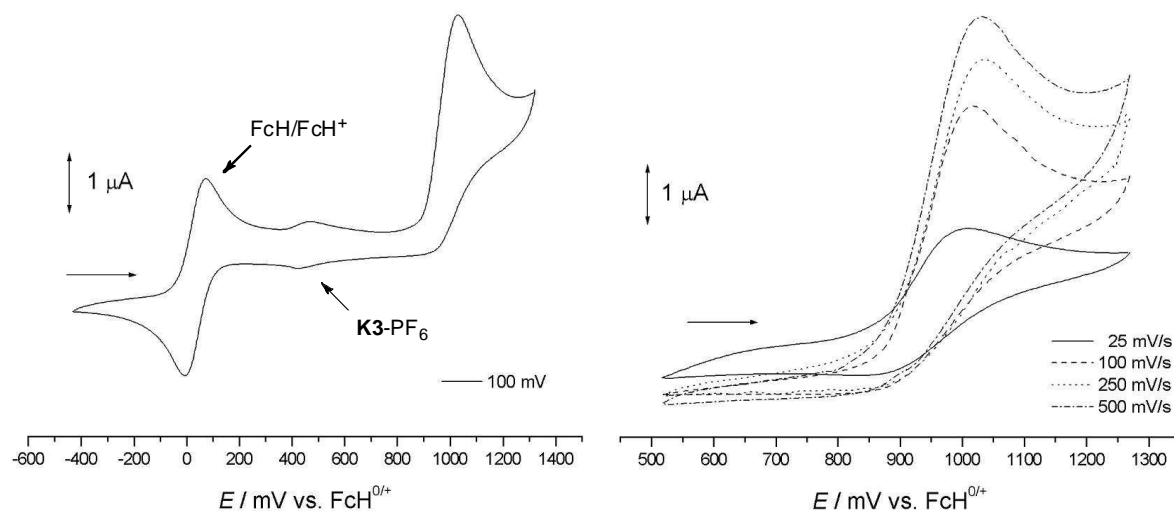


Abbildung 37: Cyclovoltammogramme von K3-PF_6 nach Zugabe von 5 Äquivalenten KtAmylat ; links: relativ zur Intensität von $\text{FcH}^{0/+}$ (Scanrate 100 mV/s); rechts: bei verschiedenen Scanraten (Scanrate 25 mV/s-500 mV/s); (Messung in 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ in CH_3CN relativ zu $\text{FcH}^{0/+}$).

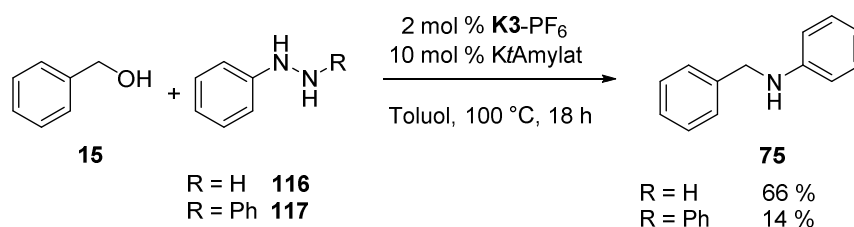
Im Cyclovoltammogramm der aktivierten Spezies war dabei im Vergleich zu K3-PF_6 eine deutliche Verschiebung des Redoxpotentials hin zu einem positiveren und irreversiblen Oxidationspotential bei 989 mV zu beobachten, wobei das reversible Redoxpotential von K3-PF_6 in geringer Intensität ebenfalls beobachtet werden konnte (Abbildung 37, links). Die Intensität des irreversiblen Oxidationspotentials der aktivierten Spezies war im Vergleich zu der Intensität des reversiblen Einelektronenübergangs des FcH/FcH^+ -Redoxpaares deutlich größer, sodass sich vermuten lässt, dass während der elektrochemischen Oxidation der aktivierten Spezies von K3-PF_6 zwei Elektronen übertragen werden. Auch bei höheren Scanraten konnte kein reversibles Potential beobachtet werden (Abbildung 37, rechts). Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, wird einem Chlorido-Liganden in Tetraamin-Ruthenium-Komplexen ein stabilisierender Einfluss auf die entsprechende elektrochemisch oxidierte Spezies zugeschrieben. Weiterhin wies der Chlorido-Ligand in dem Komplex-Kation K3^+ einen wesentlichen Beitrag zum HOMO des Komplexes auf und ein wesentlicher Anteil der Spin-Dichte in K3^{2+} war an diesem lokalisiert. Da bei der Aktivierung von K3-PF_6 der Chlorido-Ligand als KCl ausgefällt wird, um eine freie Koordinationsstelle zu schaffen, kann die starke Verschiebung hin zu einem positiveren und irreversiblen Potential daher durch den fehlenden stabilisierenden Einfluss des Chlorido-Liganden in der aktivierten Spezies des Komplexes K3-PF_6 erklärt werden.

5 Ruthenium-katalysierte reduktive Alkylierung von Phenylhydrazinen und -diazenen

Hydrazin-Derivate sind interessante Bausteine zur Synthese von Indolen^[106] und Heterozyklen, die N-N-Bindungen enthalten.^[107] Unsymmetrische Hydrazine wie Phenylhydrazin **116** sind ambidente Nukleophile, die mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden am höher substituierten Stickstoffatom zu den 1,1-disubstituierten Hydrazin-Derivaten reagieren.^[108] **K3-PF₆** zeigte in der Alkylierung von Anilin **18** mit primären Alkoholen ausschließlich eine Reaktivität mit primären Anilin-Derivaten. Daher sollte im Folgenden untersucht werden, ob durch eine **K3-PF₆**-katalysierte Alkylierung von Phenylhydrazin die entsprechenden 1,2-disubstituierten Phenylhydrazin-Derivate zugänglich sind.

In einer ersten Testreaktion von Phenylhydrazin **116** mit Benzylalkohol **15** in Anwesenheit von **K3-PF₆** wurde unter den Standardreaktionsbedingungen nicht wie erwartet das benzylierte Phenylhydrazin gebildet. Stattdessen wurde, wie in der vorher untersuchten Alkylierung von Anilinen, *N*-Benzylanilin **75** in etwas geringerer Ausbeute von 66 % erhalten (Schema 41).

Schema 41: **K3-PF₆**-katalysierte reduktive Alkylierung von Phenylhydrazin-Derivaten mit Benzylalkohol

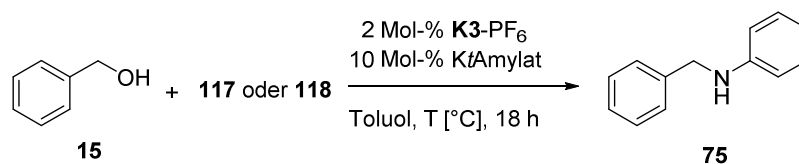


Mechanistisch lässt sich diese Beobachtung durch eine Ruthenium-katalysierte Reduktion des Phenylhydrazins **116** zu Anilin **18** und anschließende Ruthenium-katalysierte Alkylierung mit Benzylalkohol **15** erklären. Auch bei Verwendung des symmetrisch substituierten Diphenylhydrazins **117** wurde in Anwesenheit von 2.4 Äquivalenten Benzylalkohol **15** die Spaltung der N-N-Bindung beobachtet. Jedoch wurde *N*-Benzylanilin **75** hier in lediglich 14 % Ausbeute erhalten.

5.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Um diese unerwartete Art der **K3**-PF₆-katalysierten reduktiven Alkylierung von Diphenylhydrazin **117** mit Benzylalkohol **15** zu optimieren, wurden zunächst die Reaktionstemperatur und die zugegebene Menge an Reduktionsäquivalenten erhöht (Tabelle 16).

Tabelle 16: Optimierung der reduktiven Alkylierung von Diphenylhydrazin **117** und Diphenyldiazen **118** mit Benzylalkohol **15**



Eintrag ^{a)}	117/118	T [°C]	BnOH (Äquiv.)	<i>i</i> PrOH (Äquiv.)	Ausbeute [%] ^{b)}
1	117	120	2.4	--	37
2	117	140	2.4	--	46
3	117	140	4	--	23
4	117	140	2.4	10	55
5	117	140	3	10	81
6	117	140	4	10	99
7	118	140	4	10	80

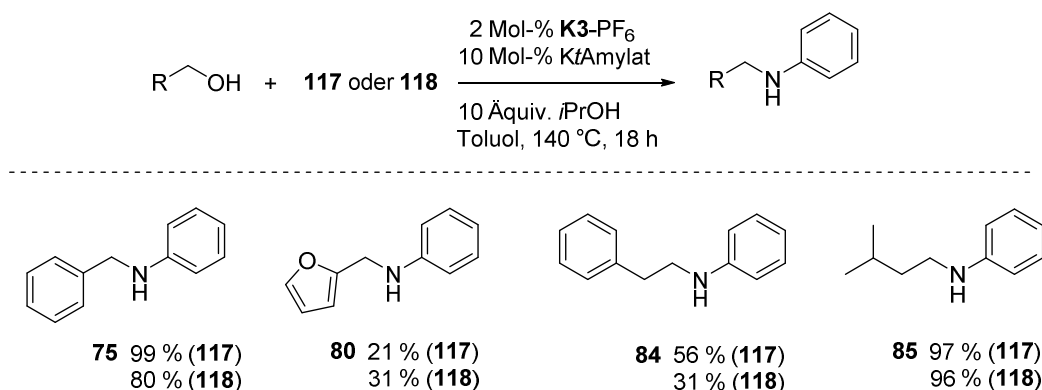
a) Ansatz: Diphenylhydrazin **117** oder Diphenyldiazene **118** (0.25 mmol), Benzylalkohol **15** (0.60 mmol–1.00 mmol), **K3**-PF₆ (4.8 mg, 0.005 mmol), KtAmylat (14 µl, 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml), *i*PrOH (0 ml–0.20 ml); b) Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140 °C wirkte sich dabei positiv auf die Ausbeute an *N*-Benzylanilin **75** aus (Einträge 1 und 2, Tabelle 16),^[109] während durch Erhöhung der zugegebenen Menge an Benzylalkohol **15** zunächst keine Verbesserung der Ausbeute an *N*-Benzylanilin **75** erzielt werden konnte (Eintrag 3, Tabelle 16). Nach Zugabe von 10 Äquivalenten *i*Propanol als zusätzliches Reduktionsmittel und Cosolvenz konnte **75** jedoch in Anwesenheit von 4 Äquivalenten Benzylalkohol **15** in 99 % Ausbeute erhalten werden (Eintrag 6, Tabelle 16). Diese Reaktionsbedingungen konnten auch in einer reduktiven Alkylierung von Diphenyldiazene **118** angewendet werden, wobei *N*-Benzylanilin **75** in 80 % Ausbeute erhalten wurde (Eintrag 7, Tabelle 16).

5.2 Reduktive Alkylierung von Diphenylhydrazin und -diazen mit verschiedenen primären Alkoholen

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten sowohl Diphenylhydrazin **117** als auch Diphenyldiazen **118** mit verschiedenen primären Alkoholen zu den entsprechenden sekundären Alkyl-Arylaminen umgesetzt werden, wobei jeweils vergleichbare Ausbeuten erzielt wurden (Schema 42). Neben Benzylalkohol **15** konnte auch bei Verwendung von 3-Methyl-1-butanol das entsprechende alkylierte Anilinderivat in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Dagegeb lieferten Furfurylalkohol **28** und 2-Phenylethanol die gewünschten Produkte lediglich in mäßigen bis moderaten Ausbeuten.

Schema 42: K3-PF₆-katalysierte reduktive Alkylierung von Diphenylhydrazin **117** und Diphenyldiazen **118** mit verschiedenen primären Alkoholen

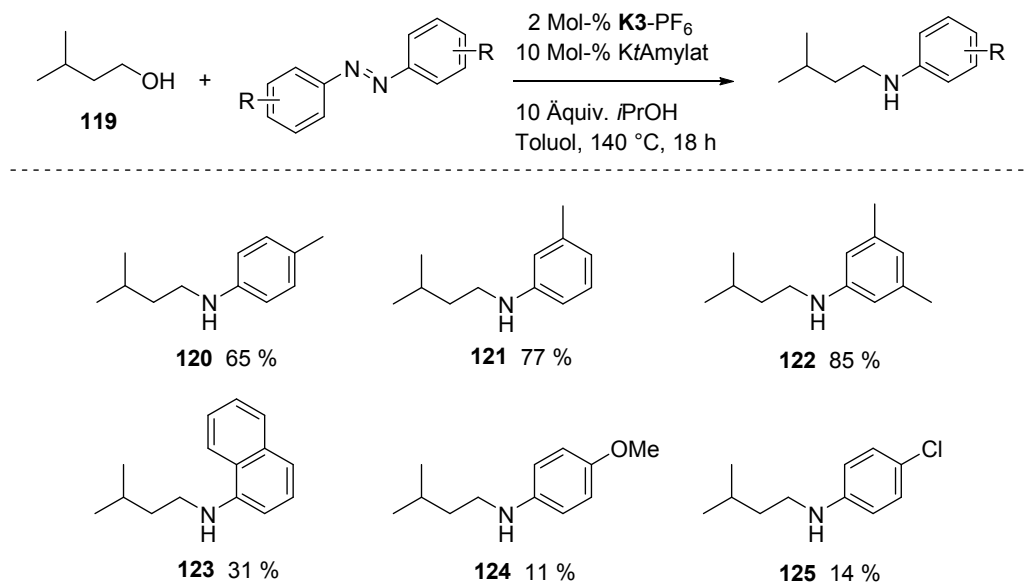


Ansatz: **117** oder **118** (0.25 mmol), Alkohol (1.00 mmol), K₃-PF₆ (4.8 mg, 0.005 mmol), KtAmylat (14 µl, 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml), *i*PrOH (0.20 ml); isolierte Ausbeuten.

5.3 Reduktive Alkylierung verschiedener Diphenyldiazen-Derivate mit 3-Methylbutan-1-ol

Abschließend wurden verschiedene symmetrisch-substituierte Diphenyldiazen-Derivate unter den Standardreaktionsbedingungen mit 3-Methyl-1-butanol **119** umgesetzt (Schema 43). Diphenyl-diazen-Derivate mit Methylsubstituenten in *meta*- oder *para*-Position ergaben die gewünschten Produkte **120-122** in guten bis sehr guten Ausbeuten, während bei Verwendung von 1,1'-Azonaphthalin das entsprechende Produkt **123** in geringerer Ausbeute von 31 % erhalten wurde. In Anwesenheit von Methoxy- und Chlor-Substituenten in *para*-Position konnten die gewünschten alkylierten Anilinderivate **124** und **125** in lediglich 11 % bzw. 14 % Ausbeute isoliert werden.

Schema 43: **K3**-PF₆-katalysierte reduktive Alkylierung verschiedener Diphenyldiazen-Derivate mit 3-Methyl-1-butanol **119**

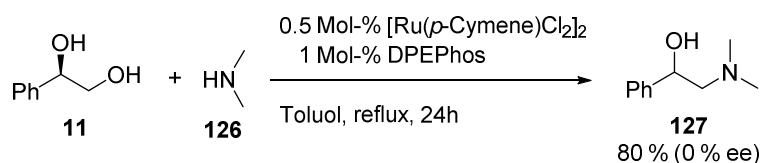


Ansatz: Phenyldiazen-Derivat (0.25 mmol), 3-Methyl-1-butanol (110 μ l, 1.00 mmol), **K3**-PF₆ (4.8 mg, 0.005 mmol), *KtAmylat* (14 μ l, 0.025 mmol), Toluol (0.25 ml), *iPrOH* (0.20 ml); isolierte Ausbeuten.

6 Ruthenium-katalysierte selektive Monoaminierung von *meso*-Hydrobenzoin

Da es zur selektiven Monoaminierung von *vic*-Diolen mit Aminen unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen in der Literatur nur wenige Beispiele gibt,^[43,45c] sollte die Anwendbarkeit des entwickelten Katalysatorsystems in dieser Art der Reaktion untersucht werden. Eines der in der Literatur bekannten Beispiele ist die Aminierung von (*R*)-1-Phenylethan-1,2-diol **11** mit Dimethylamin **126**, anhand der *Williams* und Mitarbeiter den stereochemischen Verlauf der Reaktion untersuchten (Schema 44).^[45c] Dabei wurde neben der selektiven Aminierung der primären Hydroxylgruppe eine vollständige Racemisierung des enantiomerenreinen Startmaterials beobachtet. Diese wurde durch reversible Oxidation der sekundären benzyliischen Hydroxylgruppe oder durch Enolisierung des intermediär gebildeten Aldehyds oder Iminiumions erklärt.

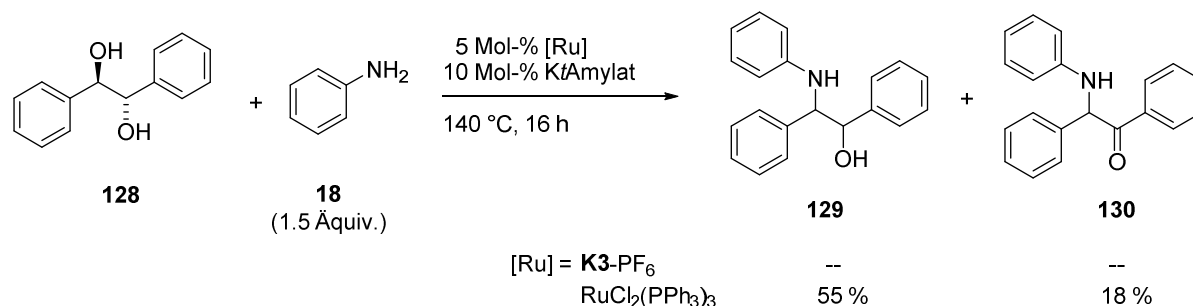
Schema 44: Ruthenium-katalysierte Monoaminierung von **11** mit Dimethylamin **126** nach *Williams*^[45c]



Für die selektive Monoaminierung von internen Diolen wie Hydrobenzoin-Derivaten mit aromatischen Aminen finden sich in der Literatur bisher keine Beispiele. Weiterhin gibt es keine Untersuchungen zur direkten diastereoselektiven Darstellung von 1,2-Aminoalkoholen aus den entsprechenden internen *vic*-Diolen. Diastereomerenreine Hydrobenzoin-Derivate stellen daher interessante Substrate zur Untersuchung der Aminierung von internen *vic*-Diolen mit aromatischen Aminen, sowie zur Untersuchung des stereochemischen Verlaufs dieser Reaktion dar.

In ersten Testexperimenten wurde *meso*-Hydrobenzoin **128** mit 1.5 Äquivalenten Anilin **18** mit jeweils 5 Mol-% der Komplexe **K3**-PF₆ und RuCl₂(PPh₃)₃ umgesetzt (Schema 45). Die Verwendung von **K3**-PF₆ als Katalysator führte nach Aktivierung mit sowohl 10 Mol-% als auch mit 25 Mol-% *Kt*Amylat lediglich zu einer Isomerisierung des eingesetzten *meso*-Hydrobenzoin **128**. In Abwesenheit eines Lösungsmittels lieferte jedoch RuCl₂(PPh₃)₃ nach Aktivierung mit 10 Mol-% *Kt*Amylat den gewünschten 1,2-Aminoalkohol **129** als Gemisch beider *syn/anti*-Diastereomere. Dabei wurde das entsprechende Keton **130** als Nebenprodukt erhalten.

Schema 45: Monoaminierung von *meso*-Hydrobenzoin **128** mit Anilin **18** in Anwesenheit von **K3**-PF₆ und RuCl₂(PPh₃)₃



Für die RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierte selektive Monoaminierung von internen *vic*-Diolen wie *meso*-Hydrobenzoin **128** mit Aminen lässt sich der in Abbildung 38 gezeigte Mechanismus formulieren. Im ersten Schritt findet zunächst die Oxidation des *vic*-Diols (**i**) zu dem entsprechenden α -Hydroxyketon (**ii**) statt. Das Produkt der anschließenden Kondensation mit dem Amin ist das *a*-Aminoketon (**iv**),^[110] welches sich vermutlich durch direkte Tautomerie aus dem anzunehmenden primären Kondensationsprodukt (**iii**) bildet. Im abschließenden Schritt wird das *a*-Aminoketon (**iv**) durch die im ersten Schritt der Reaktion generierte Ruthenium-Hydrid Spezies zum 1,2-Aminoalkohol (**v**) reduziert. Die Bildung des *a*-Aminoketons **130** als Nebenprodukt der Reaktion von *meso*-Hydrobenzoin **128** mit Anilin **18** kann anhand dieser Überlegungen durch eine unvollständige Reduktion im letzten Schritt der Reaktion erklärt werden. Die *anti/syn*-Isomerisierung lässt sich auf die oben beschriebene Tautomerie des *a*-Hydroxyimins (**iii**) und des *a*-Aminoketons (**iv**) zurückführen.

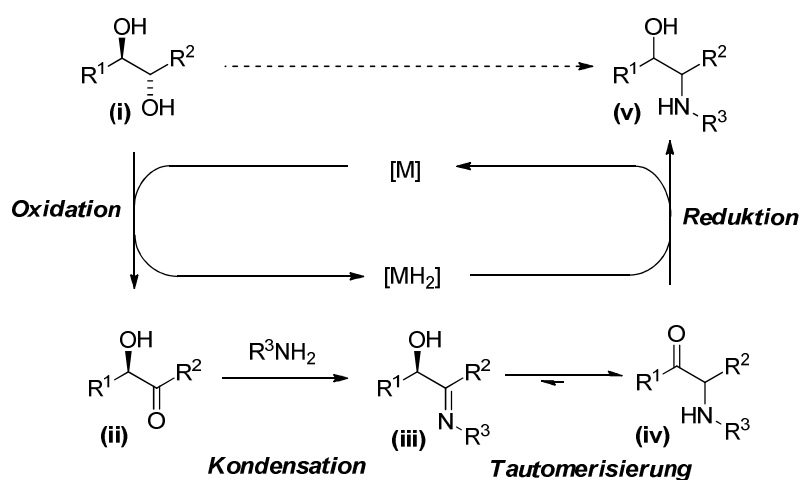


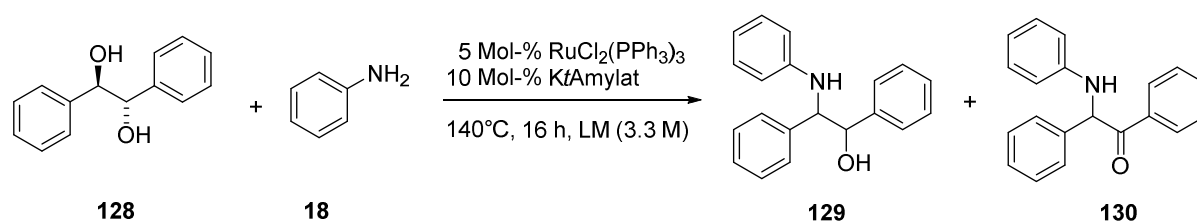
Abbildung 38: Möglicher Mechanismus der RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierten Monoaminierung eines internen *vic*-Diols mit einem primären Amin.

Beide Stereozentren des *meso*-Hydrobenzoin **128** werden im Verlauf der Reaktion zunächst aufgehoben und anschließend wieder unselektiv zurückgebildet. Daraus könnte sich eine Möglichkeit ergeben die beiden Stereozentren bei geeigneten Reaktionsbedingungen selektiv aufzubauen und so selektiv die entsprechenden *syn*- oder *anti*-Aminoalkohole zu erhalten.

6.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die Reaktion von *meso*-Hydrobenzoin **128** mit Anilin **18** wurde in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, um den Einfluss des Reaktionsmediums auf die Aktivität des Katalysators und seine Selektivität zu untersuchen (Tabelle 17).

Tabelle 17: Einfluss des Lösungsmittels auf die $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -katalysierte Monoaminierung von *meso*-Hydrobenzoin **128** mit Anilin **18**



Eintrag ^{a)}	Lösungsmittel (LM)	129 ^{b)}	<i>syn/anti</i> ^{c)}	130 ^{b)}
1	--	55 % ^{d)}	1.5:1	18%
2	Toluol	76%	1.5:1	18%
3	Dioxan	61%	1.6:1	21%
4	<i>i</i> Amylalkohol	21%	1.0:1	7%
5	DMA	18%	1.3:1	21%
6	DMSO	13%	2.0:1	18%
7	DMF	32%	1.4:1	16%
8	Dodecan	68%	1.5:1	30%
9	Acetonitril	5%	/	8%
10	DME	56%	1.6:1	27%

a) Ansatz: *meso*-Hydrobenzoin **128** (54 mg, 0.25 mmol), Anilin **18** (35 μl , 0.38 mmol), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (12 mg, 0.013 mmol), KtAmylat (14 μl , 0.025 mmol), Lösungsmittel (75 μl); b) bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Anisol als internem Standard; c) bestimmt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte; d) isolierte Ausbeute.

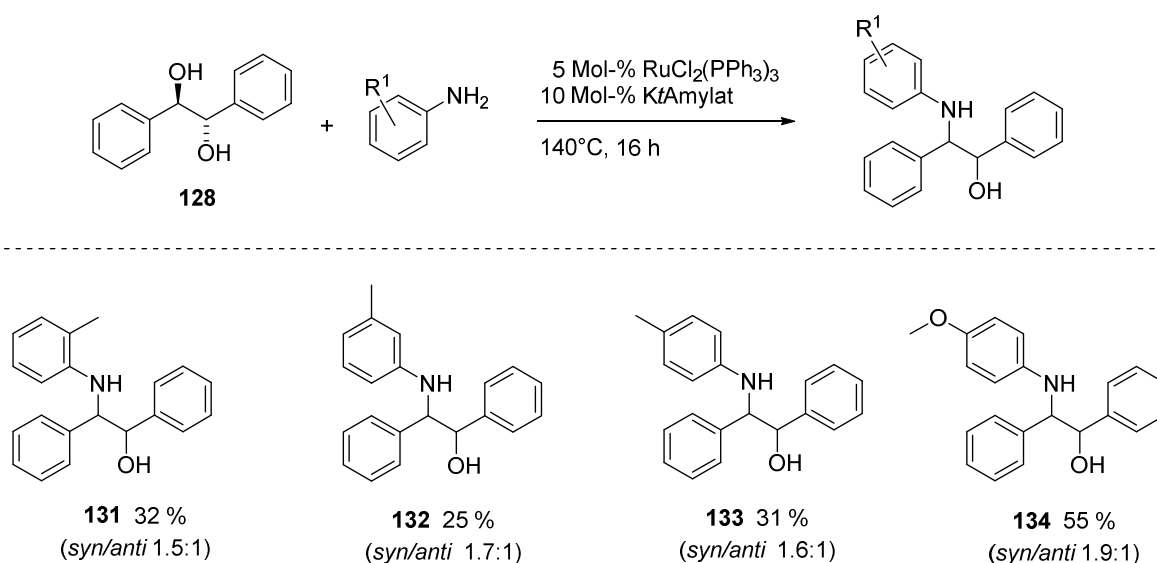
Dabei zeigte sich, dass unpolar-aprotische Lösungsmittel wie Toluol oder *n*-Dodecan und etherische Lösungsmittel wie Dioxan oder DME am besten für diese Art der Reaktion

geeignet waren (Einträge 2 und 8 bzw. Einträge 3 und 10, Tabelle 17). Die reproduzierbarsten Ergebnisse wurden jedoch erhalten, wenn auf den Zusatz eines Lösungsmittels verzichtet wurde (Eintrag 1, Tabelle 17). Das gewünschte Produkt **129** konnte in guten Ausbeuten von bis zu 76 % erhalten werden. In allen Fällen wurde **129** als näherungsweise 1:1-Gemisch der beiden *syn/anti*-Diastereomere erhalten.

6.2 Ruthenium-katalysierte selektive Monoaminierung von *meso*-Hydrobenzoin mit verschiedenen Anilin-Derivaten

Abschließend wurde der Einfluss verschiedener Substituenten des Anilins untersucht (Schema 46). Die entsprechenden Produkte **131-134** konnten in Anwesenheit von Substituenten in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position in mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Das Verhältnis des *syn/anti*-Diastereomere lag dabei, bei Verwendung von *p*-Methoxyanilin, im besten Fall bei näherungsweise 2:1.

Schema 46: RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierte Monoaminierung von *meso*-Hydrobenzoin **128** mit verschiedenen Anilin-Derivaten



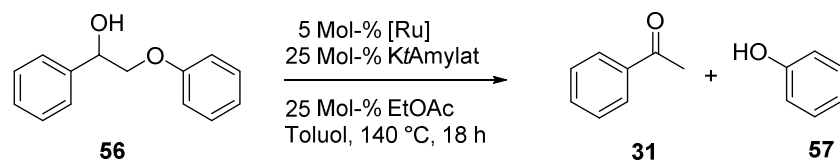
Ansatz: *meso*-Hydrobenzoin **128** (54 mg, 0.25 mmol), Anilin-Derivat (0.38 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (12 mg, 0.013 mmol), KtAmylat (14 µl, 0.025 mmol); isolierte Ausbeuten.

7 Ruthenium-katalysierte Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanolen

Um das Biopolymer Lignin für die Herstellung von Feinchemikalien und Kraftstoffen verfügbar zu machen, müssen wie in Kapitel 1.5 beschrieben die Verknüpfungen innerhalb der polymeren Struktur des Lignins gespalten werden. Von diesen stellt die β -O-4-Bindung die häufigste Art der Verknüpfung zwischen den einzelnen Monomeren dar. Daher wurden **K3**-PF₆ und der Vorläufer-Komplex RuCl₂(PPh₃)₃ in der Spaltung der β -C-O-Bindung in 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56**, das als Modellverbindung für die β -O-4-Bindung dient, eingesetzt.

7.1 Optimierung des Katalysatorsystems

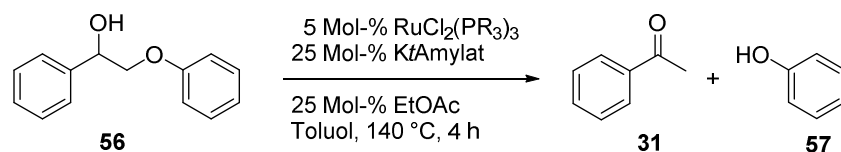
In der Ruthenium-katalysierten Dearyloxylierung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** zeigte **K3**-PF₆ eine wesentlich geringere Aktivität als RuCl₂(PPh₃)₃ (Einträge 2 und 3, Tabelle 18).^[111] Bei Verwendung von RuCl₂(PPh₃)₃ als Katalysator konnten jedoch sowohl Acetophenon **31** als auch Phenol **57** in jeweils 94 % Ausbeute erhalten werden. Hierbei zeigte sich, dass die Zugabe einer katalytischen Menge an Ethylacetat wesentlich war, um eine hohe katalytische Aktivität zu erhalten (Eintrag 4, Tabelle 18). Bei Zugabe von mehr als 25 Mol-% Ethylacetat wurde eine zunehmende Acylierung des Substrates und damit eine Inhibierung der Reaktion beobachtet. In Abwesenheit eines Katalysators wurde unter diesen Reaktionsbedingungen kein nennenswerter Umsatz des 2-Phenoxy-1-phenylethanols **56** beobachtet und es wurde unter thermischen Bedingungen lediglich eine geringe Menge an Phenol **57** und Spuren an Acetophenon **31** gebildet (Eintrag 1, Tabelle 18). Bei einer Verringerung der zugegebenen Menge an *Kt*Amylat auf 10 Mol-% konnte ebenfalls keine Spaltung der β -CO-Bindung beobachtet werden (Eintrag 5, Tabelle 18). Durch die Wahl geeigneter Additive konnte hier auf den Einsatz zusätzlicher Liganden verzichtet werden und die Dearyloxylierung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** neben RuCl₂(PPh₃)₃ auch mit einer Reihe weiterer gut verfügbarer Ruthenium-Komplexe in ebenfalls guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden (Einträge 6-11, Tabelle 18).^[111]

Tabelle 18: Dearyloxylierung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** mit verschiedenen Ruthenium-Komplexen^[111]

Eintrag ^{a)}	[Ru]	Ausbeute 31 [%] ^{b)}	Ausbeute 57 [%] ^{b)}
1	--	2	13
2	K3 -PF ₆	24	17
3	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	94	94
4	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ ^{c)}	23	27
5	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ ^{d)}	--	--
6	RuCl ₂ (DMSO) ₄	52	58
7	[Ru(<i>p</i> -Cymene)Cl ₂] ₂	70	70
8	[Ru(<i>p</i> -Cymene)Cl ₂] ₂ /PPh ₃	80	81
9	Ru(OAc) ₂ (PPh ₃) ₂	80	89
10	Ru(OAc) ₂ (PPh ₃) ₂ ^{c)}	53	47
11	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃	79	75
12	Ru(PPh ₃) ₄ H ₂	80	99

a) Reaktionsbedingungen: 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** (27 mg, 0.125 mmol), [Ru] (6 μmol), KtAmylat (18 μl, 31 μmol), EtOAc (3 μl, 31 μmol), Toluol (0.25 ml); b) bestimmt mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard; c) ohne EtOAc; d) KtAmylat (8 μl, 13 μmol).

Um den Einfluss des Phosphin-Liganden auf die Aktivität des eingesetzten Katalysators zu untersuchen, wurden ausgehend von RuCl₂(PPh₃)₃ Ruthenium-Komplexe mit verschieden substituierten Phosphinen der Form RuCl₂(PR₃)₃ in der Dearyloxylierung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** eingesetzt.^[111] Dabei wurde die Reaktion nach 4 h abgebrochen. Triarylphosphine mit elektronenschiebenden Substituenten lieferten dabei Katalysatoren mit leicht verbesserter Aktivität (Eintrag 2 und 3, Tabelle 19), während der Einsatz eines elektronenärmeren Triarylphosphins die Spaltungsprodukte **31** und **57** in geringeren Ausbeuten lieferte (Eintrag 4, Tabelle 19). Ein Ruthenium-Komplex mit PCyPh₂ als gemischtem Aryl-Alkyl-Phosphin zeigte ebenfalls eine geringere Aktivität (Eintrag 5, Tabelle 19).

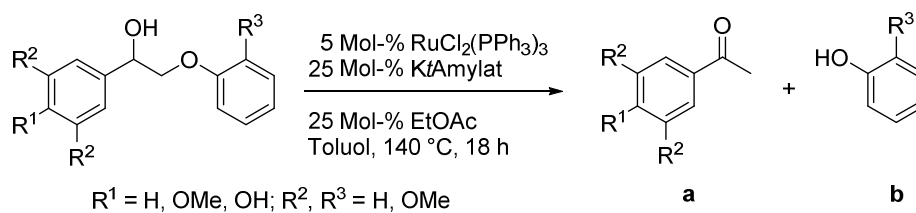
Tabelle 19: Einfluss des Phosphin-Liganden in $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3$ Komplexen auf die Dearyloxylierung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56**^[111]

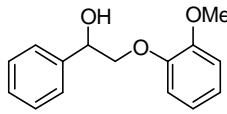
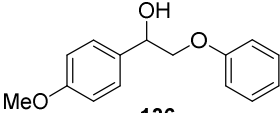
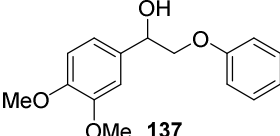
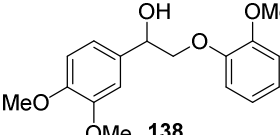
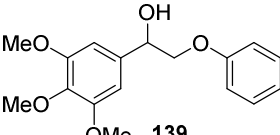
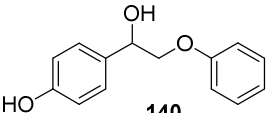
Eintrag ^{a)}	Phosphin PR_3	Ausbeute 31 [%] ^{b)}	Ausbeute 57 [%] ^{b)}
1	PPh_3	68	74
2	$\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	78	85
3	$\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	72	84
4	$\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$	26	20
5	PCyPh_2	47	47

a) Reaktionsbedingungen: 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** (27 mg, 0.125 mmol). $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3$ (6 μmol), KtAmylat (18 μl , 31 μmol), EtOAc (3 μl , 31 μmol), Toluol (0.25 ml); b) bestimmt mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard.

7.2 Dearyloxylierung verschiedener 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivate

Unter den zuvor optimierten Reaktionsbedingungen ließen sich mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator eine Reihe, von den drei Monolignolen abgeleitete, Lignin Modellverbindungen umsetzen (Tabelle 20).^[111] Die entsprechenden Acetophenon- und Phenol-Derivate konnten dabei in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Die Reaktion der Modellverbindungen **135** bis **139** kann dabei als chemoselektiv betrachtet werden, da die β -Alkyl-Aryl-Ether Bindungen selektiv in Anwesenheit einer oder mehrerer Methyl-Aryl-Ether Bindungen gespalten wurden (Einträge 1-5, Tabelle 20).^[112,113] In Anwesenheit einer freien Hydroxyl-Gruppe wurde die entsprechende Modellverbindung **140** zwar vollständig umgesetzt, allerdings konnte nach der Reaktion kein 4-Hydroxyacetophenon **145** detektiert werden. Phenol **57** als zweites Produkt entstand dabei in lediglich 13 % (Eintrag 6, Tabelle 20).

Tabelle 20: RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierte Dearyloxylierung verschiedener 2-Aryloxy-1-aryl-ethanole^[111]

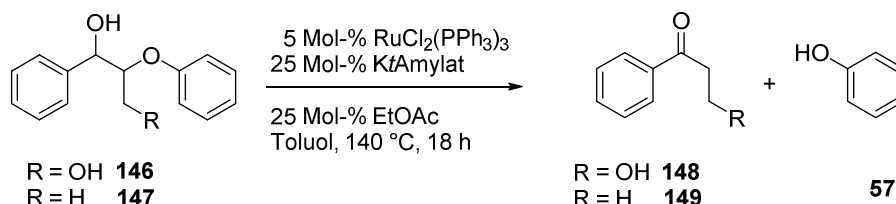
Eintrag ^{a)}	Substrat	Ausbeute a [%] ^{b)}	Ausbeute b [%] ^{b)}
1	 135	31 59	141 53
2	 136	142 62	57 82
3	 137	143 98 ^{c)}	57 98
4	 138	143 81 ^{c)}	141 62
5	 139	144 68 ^{c)}	57 65
6	 140	145 --	57 13

a) Reaktionsbedingungen: Substrat (0.25 mmol). RuCl₂(PPh₃)₃ (12 mg, 0.013 mmol), KtAmylat (36 μ l, 0.063 mmol), EtOAc (6 μ l, 0.063 mmol), Toluol (0.5 ml);
 b) bestimmt mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard;
 c) isolierte Ausbeuten.

In der RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierten Dearyloxylierung der Typ A Lignin-Modellverbindung **146**, die am β -Kohlenstoff eine Hydroxymethylen-Gruppe als weiteren Substituenten trägt, wurde ebenfalls ein vollständiger Umsatz des Startmaterials beobachtet. Allerdings konnte hier lediglich eine geringe Menge an Phenol **57** als Spaltungsprodukt detektiert werden (Eintrag 1, Tabelle 21). Nach Ersatz der Hydroxymethylen-Gruppe am β -Kohlenstoff durch

eine Methylgruppe in **147** konnten die Spaltungsprodukte Propiophenon **149** und Phenol **57** in geringen Ausbeuten erhalten werden (Eintrag 2, Tabelle 21). Hierbei war jedoch zu erkennen, dass nur ein geringer Teil des Ausgangsmaterials umgesetzt wurde.

Tabelle 21: RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierte Dearyloxylierung von β -substituierten 2-Phenoxy-1-phenylethanolen



Eintrag ^{a)}	Substrat	Ausbeute [%] ^{b)}	Ausbeute 57 [%] ^{b)}
1	146	148 --	20
2	147	149 23	13

a) Ansatz: Substrat **146** oder **147** (0.25 mmol). RuCl₂(PPh₃)₃ (12 mg, 0.013 mmol), KtAmylat (36 μ l, 0.063 mmol), EtOAc (6 μ l, 0.063 mmol), Toluol (0.5 ml);
 b) bestimmt mittels Gaschromatographie mit *n*-Dodecan als internem Standard.

7.3 Alkylierende Dearyloxylierung verschiedener 2-Aryloxy-1-aryl-ethanol-Derivate mit primären Alkoholen

Wie in Kapitel 1.4 erwähnt, wird dem Lignin ein bedeutendes Potential als nachwachsendem Rohstoff zur Produktion von aromatischen Feinchemikalien eingeräumt. Daher wurde im Folgenden versucht, die Dearyloxylierung mit einem weiteren Ruthenium-katalysierten Prozess zu kombinieren, in dem das gebildete Acetophenon sequentiell weiter umgesetzt werden sollte. Cho und Mitarbeiter konnten RuCl₂(PPh₃)₃ bereits als Katalysator in einer α -Alkylierung von Ketonen einsetzen, wobei primäre Alkohole als Alkylierungsmittel dienten (vgl. Kapitel 1.3.2).^[56] Bei einer Kopplung dieser beiden voneinander unabhängigen „Wasserstoff Autotransfer“-Prozesse sollte das nach der Dearyloxylierung gebildete Acetophenon nach Zugabe eines primären Alkohols direkt in das entsprechende alkylierte Derivat überführt werden (Abbildung 39).

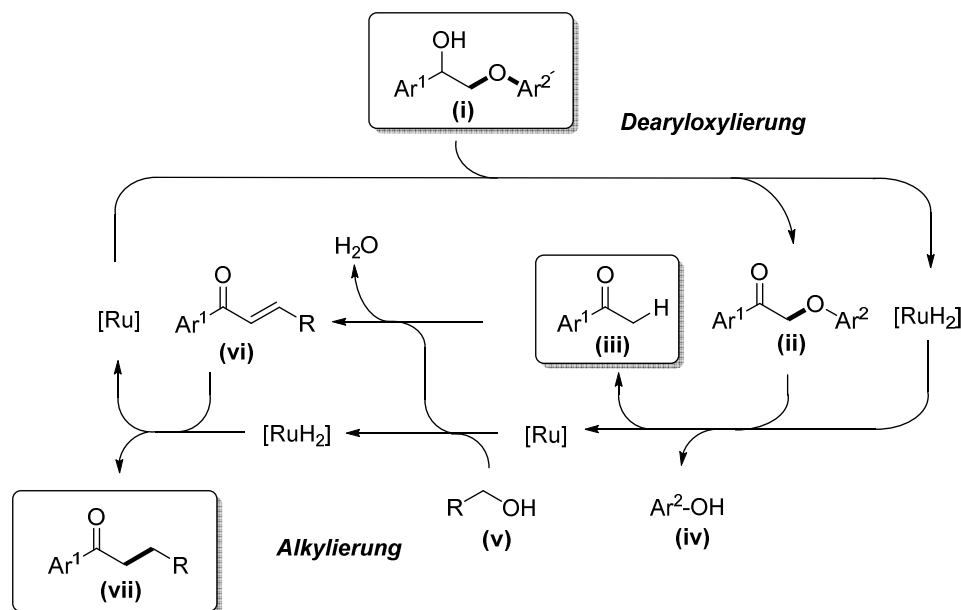
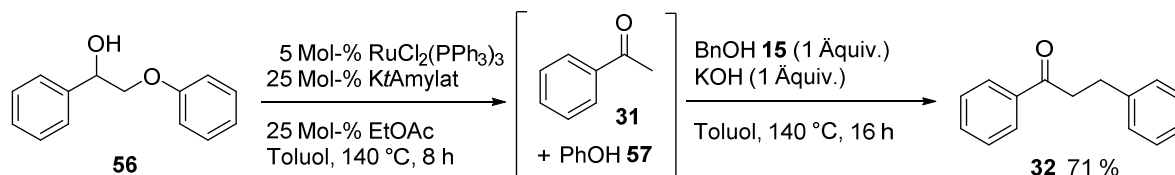


Abbildung 39: Ruthenium-katalysierte alkylierende Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivaten.

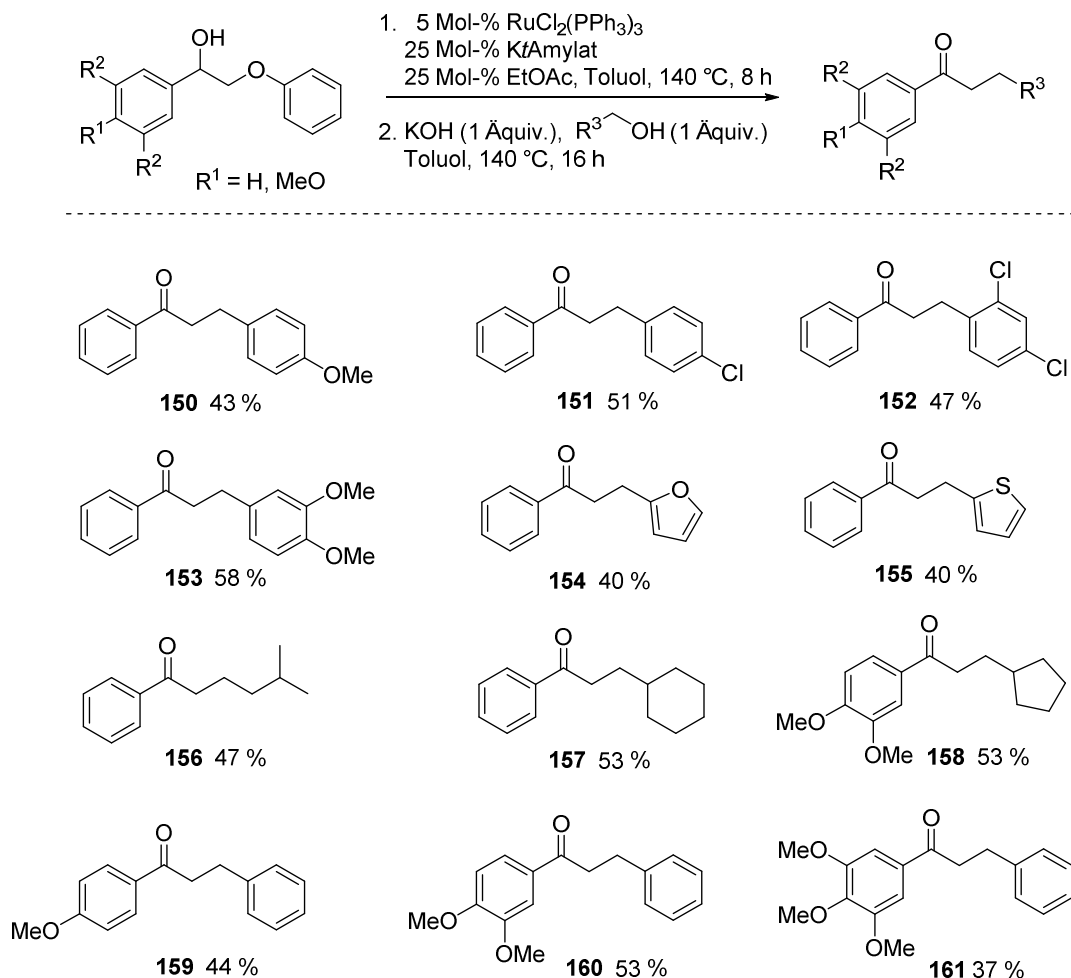
Damit das gebildete Acetophenon die intermediär ablaufende Aldolkondensation eingehen kann, muss es durch Zugabe stöchiometrischer Mengen an Base in das entsprechende Enolat überführt werden. Daher wurden dem Reaktionsgemisch nach vollständiger Spaltung der β -Alkyl-Aryloxy Bindung in **56** jeweils ein Äquivalent KOH und ein Äquivalent Benzylalkohol **15** als Alkylierungsmittel zugegeben und dieses für weitere 16 h bei 140 °C erhitzt. Das entsprechende α -benzylierte Acetophenon **32** konnte anschließend in 71 % Ausbeute isoliert werden (Schema 47).^[111]

Schema 47: $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -katalysierte alkylierende Dearyloxylierung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** mit Benzylalkohol **15**^[111]



Mittels dieser sequentiellen Dearyloxylierung- α -Alkylierung konnten die im vorherigen bereits eingesetzten Lignin-Modellverbindungen **56** und **135-139** mit einer Reihe an benzylichen und aliphatischen primären Alkoholen umgesetzt werden. Die entsprechenden alkylierten Acetophenon-Derivate konnten dabei in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 48).^[111]

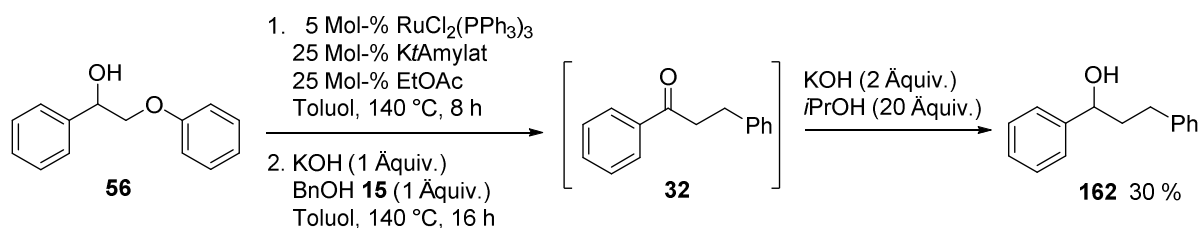
Schema 48: RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierte alkylierende Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivaten mit verschiedenen Alkoholen^[111]



Ansatz: 1. Substrat (0.25 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (12 mg, 0.013 mmol), KtAmylat (36 µl, 0.063 mmol), EtOAc (6 µl, 0.063 mmol), Toluol (0.5 ml); 2. KOH (14 mg, 0.25 mmol), Alkohol (0.25 mmol); isolierte Ausbeuten.

Um das gebildete benzylierte Acetophenon **32** in einem dritten sequentiellen Ruthenium-katalysierten Schritt in den entsprechen Alkohol zu überführen, wurden dem Reaktionsgemisch, nach vollständiger Dearyloxylierung- α -Alkylierung von **56** mit Benzylalkohol **15**, 20 Äquivalente *i*Propanol zugegeben. Nach Zugabe von weiteren zwei Äquivalenten KOH konnte der gewünschte Alkohol **162** in 30 % Ausbeute erhalten werden (Schema 49).

Schema 49: RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierte reduktiv alkylierende Dearyloxylierung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol **56** mit Benzylalkohol **15**



8 Zusammenfassung

Ausgehend von der Struktur von Rieske-Oxygenase Modellkomplexen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neue, auf der in Abbildung 40 gezeigten Ligandenstruktur basierende, Amino-Pyridin-Ruthenium-Komplexe hergestellt. Dabei wurde zunächst der Einfluss verschiedener Pyridine sowie verschiedener Substituenten an den Stickstoffatomen des Ethylendiamin-Rückgrates auf die Komplexbildung untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss des monodentaten Liganden **L** untersucht, wobei Triphenylphosphin-Derivate die entsprechenden Komplexe in guten Ausbeuten als einzelne Isomere lieferten. Ausgehend von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ konnten so insgesamt elf Ruthenium-Komplexe dieses Typs hergestellt und vollständig charakterisiert werden.

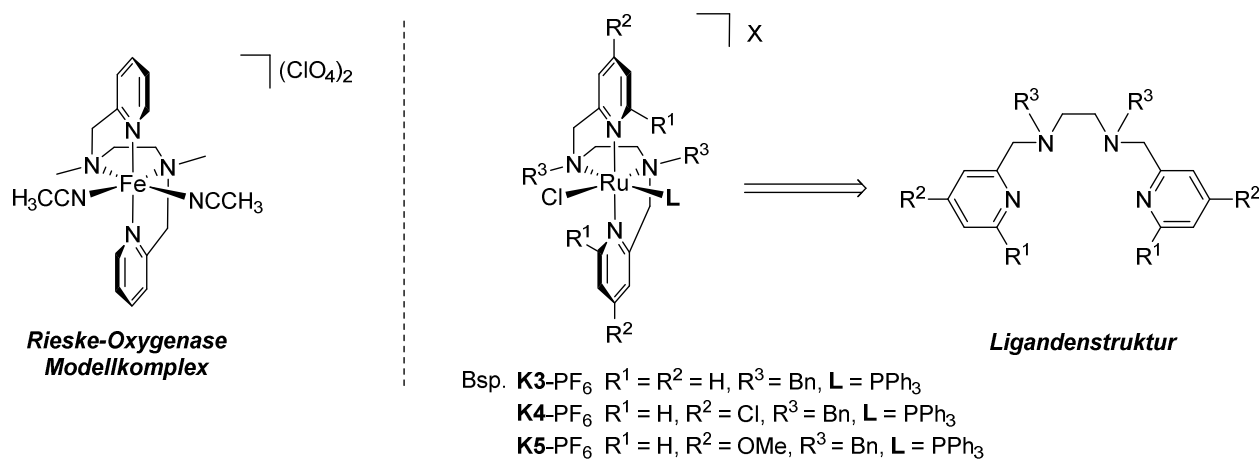


Abbildung 40: Zu Rieske-Oxygenase Modellkomplexen strukturanaloge Ruthenium-Komplexe, ausgehend von der Ligandenstruktur eines tetradentaten Amino-Pyridin-Liganden.

Das elektrochemische Verhalten dieser Komplexe wurde mittels Cyclovoltammetrie-Messungen untersucht. Im Gegensatz zu einem *N*-Methyl-Rest am Ethylendiamin-Rückgrat des Liganden, zeigte ein *N*-Benzyl-Rest einen stabilisierenden Einfluss auf die elektrochemisch oxidierte Ruthenium-Spezies, sodass in diesem Fall ein reversibler Ru(II)-Ru(III) Übergang beobachtet werden konnte. Weiterhin wurde der elektronische Einfluss verschiedener Substituenten an den Liganden untersucht. Dabei ließ sich beobachten, dass elektronenziehende Substituenten ($\text{R} = \text{Cl}, \text{F}$) die elektrochemisch oxidierten Ru(III)-Spezies destabilisierten und die Lage der gemessenen Redoxpotentiale damit zu positiveren Potentialen verschoben, während elektronenschiebende Substituenten ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$) diese stabilisierten und die Lage der gemessenen Redoxpotentiale damit zu weniger positiven Werten verschoben. Weiterhin zeigte sich, dass der elektronische Einfluss der Substituenten in 4-Position der Pyridine wesentlich größer war als der Einfluss von Substituenten an den

Stickstoffatomen des Ethylendiamin-Rückgrates oder am monodentaten Phosphin-Liganden. Um die experimentell bestimmten Redoxpotentiale direkt mit den elektronischen Eigenschaften der Komplexe zu vergleichen, wurden die Ionisationspotentiale der einzelnen Komplex-Kationen entsprechend Koopmans' Theorem mittels DFT-Methoden berechnet und die so bestimmten HOMO-Energien anschließend mit den gemessenen Redoxpotentialen korreliert. Dabei zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell erhaltenen mit den theoretisch bestimmten Werten. Damit stellt Koopmans' Theorem hier eine geeignete Näherung zur Bestimmung der Ionisationspotentiale der Ruthenium-Komplexe dar. Die Energien der berechneten HOMOs der Komplex-Kationen lagen im Bereich von -5.08 eV für den elektronenärmsten Komplex **K4** bis -4.76 eV für den elektronenreichsten Komplex **K5** (Abbildung 41). Weiterhin waren alle HOMOs hauptsächlich am Metall zentriert und wiesen einen wesentlichen Beitrag des Chlorido-Liganden sowie einen geringen Beitrag des aromatischen Systems eines Pyridins auf. Dies deutet darauf hin, dass der Chlorido-Ligand eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung der entsprechenden elektrochemisch oxidierten Ru(III)-Spezies spielt.

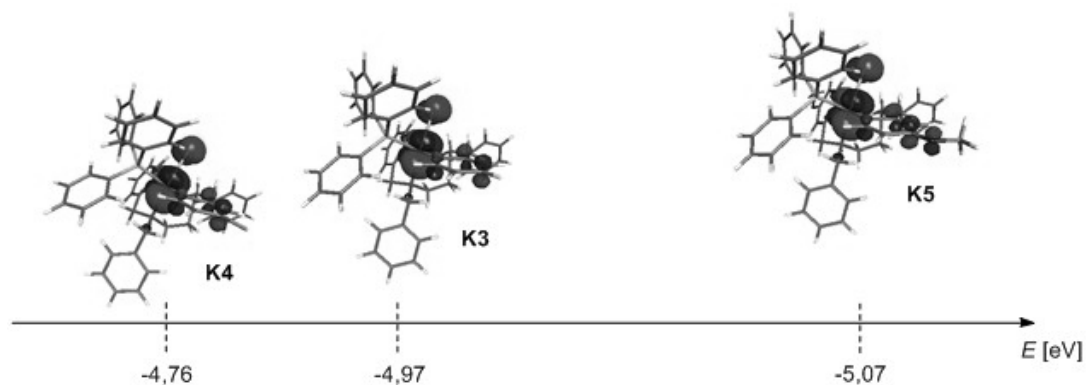
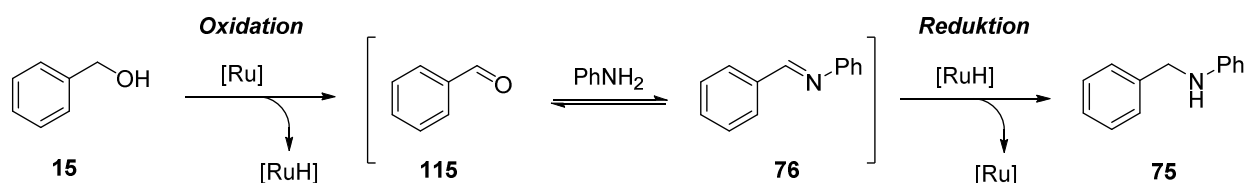


Abbildung 41: Repräsentative HOMOs der Kationen der Komplexe **K3**, **K4** und **K5**.

Die zuvor hergestellten Komplexe wurden in der Alkylierung von Anilin **18** mit Benzylalkohol **15** unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen getestet (Schema 50), wobei einige der getesteten Komplexe nach Aktivierung mit *Kt*Amylat eine hohe katalytische Aktivität zeigten.

Schema 50: Ruthenium-katalysierte Alkylierung von Anilin mit Benzylalkohol **15** unter „Wasserstoff Autotransfer“ Bedingungen



Um nähere Einblicke in Struktur-Reaktivitätsbeziehungen zu erlangen, wurden die Ausbeuten an *N*-Benzylanilin **75**, die mit den jeweiligen Komplexen erhalten wurden, mit den zuvor berechneten HOMO-Energien der Komplexe korreliert (Abbildung 42). Dabei zeigte sich, dass ausgewogene elektronische Eigenschaften der Komplexe notwendig sind, um die während der Reaktion ablaufenden Oxidations- und Reduktionsschritte effizient koordinieren zu können und so Komplexe mit hoher katalytischer Aktivität zu erhalten.

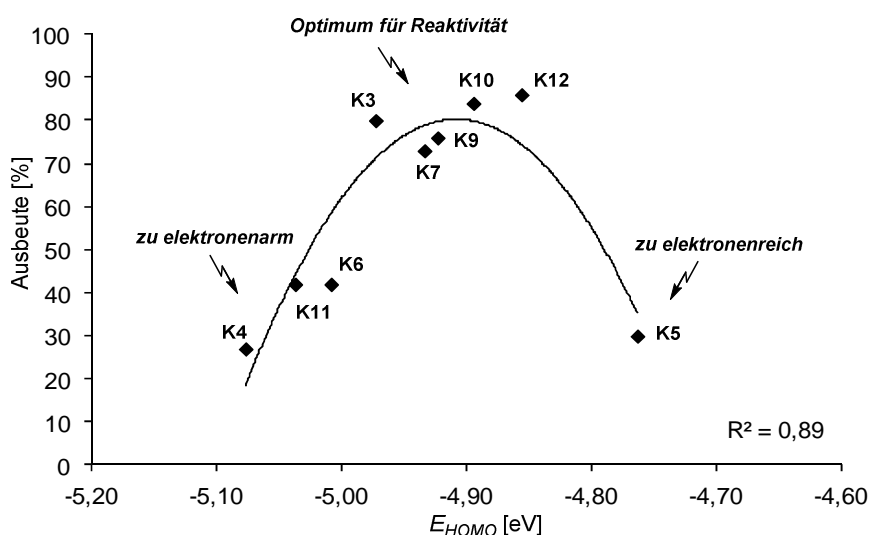
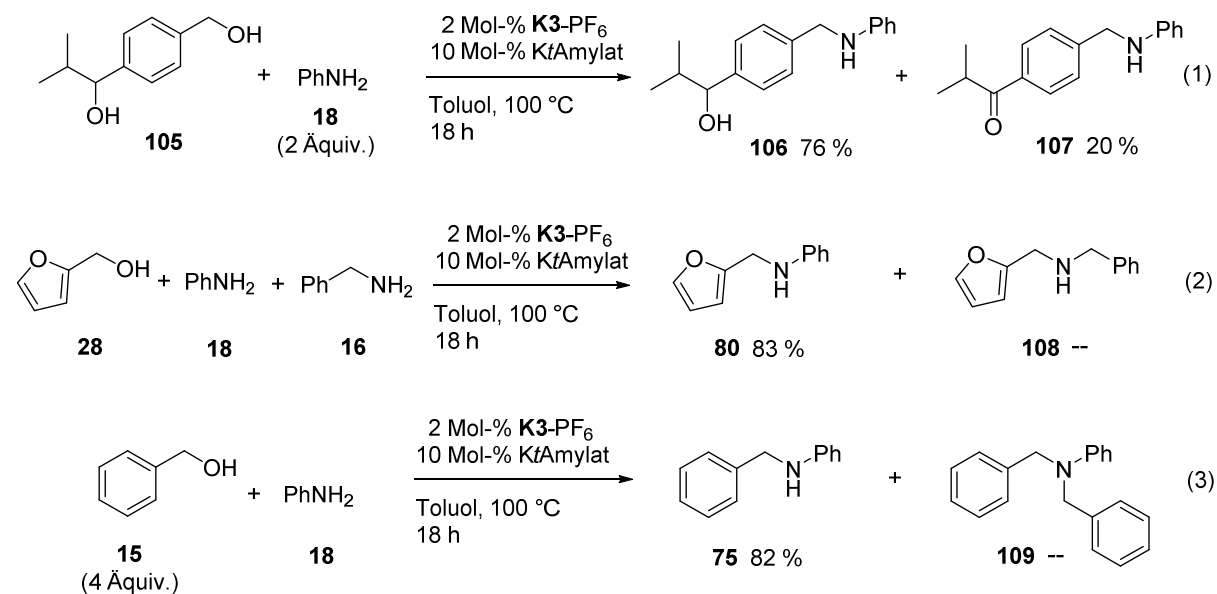


Abbildung 42: Ausbeute des gebildeten *N*-Benzylanilins **75** in Abhängigkeit der HOMO-Energien der Kationen der eingesetzten Komplexe.

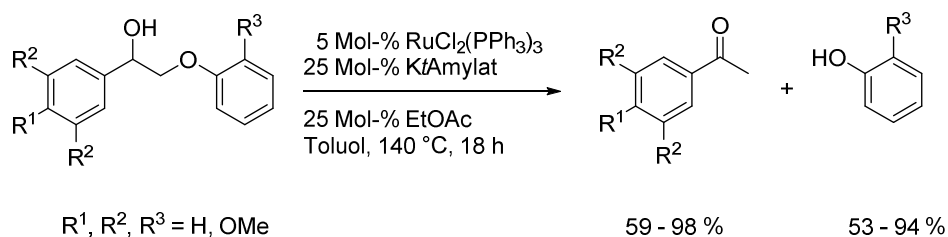
Während der Untersuchung der Anwendungsbreite des hier entwickelten Katalysatorsystems, zeigte dessen Einsatz eine hohe Chemoselektivität zu Gunsten der Monoalkylierung von aromatischen Aminen mit primären Alkoholen zu den entsprechenden sekundären Amin-Derivaten (Schema 51).

Schema 51: Auftretende Chemoselektivitäten in der **K3**-PF₆-katalysierten Alkylierung von Aminen

Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass während der Reaktion zwei *cis*-konfigurierte Hydrido-Phosphin-Ruthenium-Spezies gebildet wurden. Das Auftreten dieser Spezies deutet darauf hin, dass der Phosphin-Ligand während der Reaktion am Metall gebunden bleibt und diese somit über einen Monohydrid-Mechanismus verläuft. Bei Annahme einer solchen Hydrido-Phosphin-Ruthenium-Spezies ist es notwendig, dass eines der Pyridine während der Reaktion vom Metallzentrum dissoziiert. So kann eine freie Koordinationsstelle, die für die β -Hydrideliminierung der Alkohole zu den entsprechenden Carbonylverbindungen benötigt wird, ermöglicht werden.

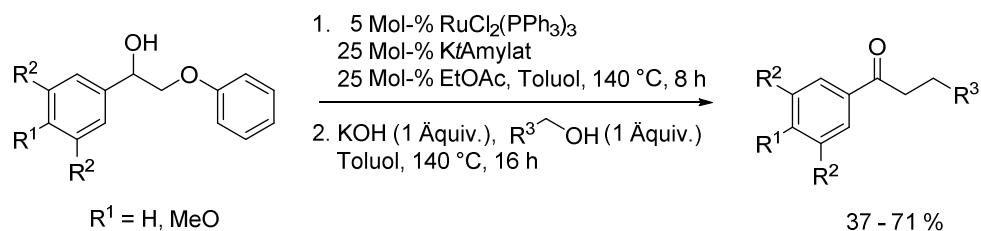
Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden neben den zuvor hergestellten Ruthenium-Komplexen auch eine Reihe weiterer gut verfügbarer Ruthenium-Komplexe in der Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-phenylethanol-Derivaten eingesetzt. Diese dienen als Modellsubstrate der β -O-4-Verknüpfung der Monomere innerhalb des Biopolymers Lignin. Nach Aktivierung mit *KtAmylat* lieferte RuCl₂(PPh₃)₃ die entsprechenden Phenol- und Acetophenon-Derivate als Spaltungsprodukte in hohen Ausbeuten (Schema 52). Wesentlich für eine hohe katalytische Aktivität des eingesetzten Ruthenium-Komplexes war dabei der Zusatz katalytischer Mengen an Ethylacetat. Durch die Wahl geeigneter Additive konnte so auf den Einsatz zusätzlicher Liganden verzichtet werden.

Schema 52: RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierte Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivaten



Unter Verwendung von RuCl₂(PPh₃)₃ konnte nicht nur die β -C-O-Bindung der Lignin-Modellverbindungen gespalten werden. Durch Kopplung zweier sequentieller Ruthenium-katalysierter „Wasserstoff Autotransfer“ Schritte konnten die gebildeten Acetophenon-Derivate direkt in α -Position alkyliert werden (Schema 53), wobei primäre Alkohole als Alkylierungsmittel dienen.

Schema 53: RuCl₂(PPh₃)₃-katalysierte alkylierende Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivaten mit verschiedenen Alkoholen



9 Summary

In the present thesis, the synthesis of new amino-pyridine ruthenium complexes, which are based on the structure of Rieske oxygenase model complexes, is described. As shown in Figure 1, the influence of different pyridine derivatives and of different substituents at the nitrogen atoms of the ligand backbone was examined on the formation of ruthenium complexes. Furthermore, the influence of the monodentate ligand **L** was investigated. Here the use of triphenylphosphine derivatives gave the corresponding complexes in good yields as single isomers. In this manner, a series of eleven complexes of this type was synthesized starting from $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ and all of these were fully characterized.

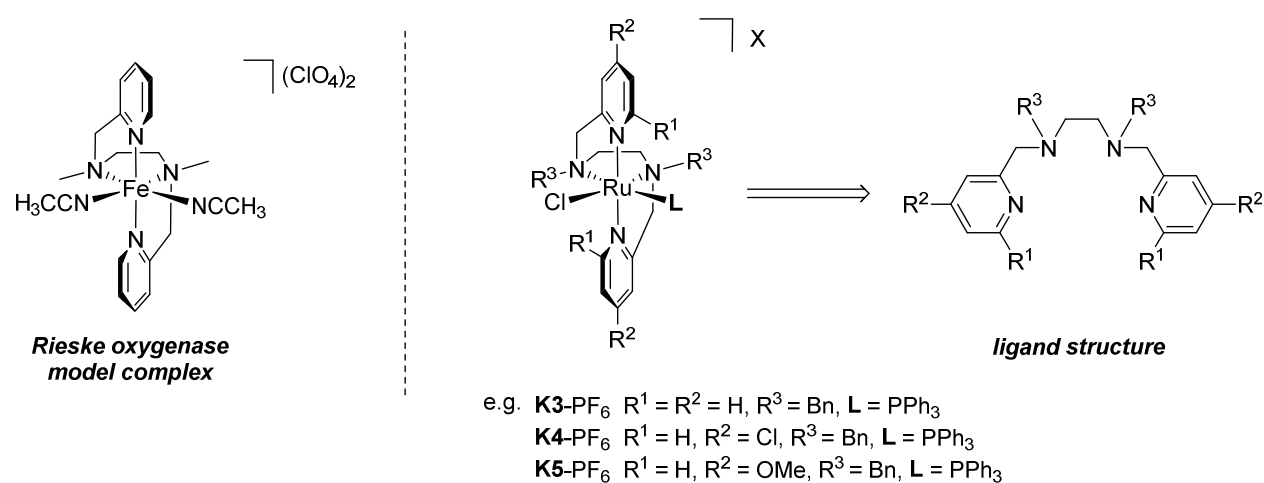


Figure 1: Ruthenium analogues of Rieske-type oxygenase model complexes based on the structure of a tetradentate amino-pyridine ligand.

The electrochemical behavior of these complexes was investigated by using cyclic voltammetry. In contrast to an *N*-methyl moiety at the ligand backbone, the presence of an *N*-benzyl substituent showed a stabilizing effect on the electrochemically oxidized ruthenium species. Thus, a reversible redoxpotential of the Ru(II/III) redox couple was observed in this case. Further, the electronic influence of different substituents at the tetradentate amine ligand and the phosphine ligand was examined. These experiments showed that electron-withdrawing substituents ($R = \text{Cl}, \text{F}$) destabilized the electrochemically oxidized Ru(III) species and shifted the measured redox potentials to more positive values. Electron-donating groups ($R = \text{Me}, \text{OMe}$) stabilized the electrochemically oxidized Ru(III) species and shifted the measured redox potentials to less positive values. Further, the influence of substituents at the 4-position of the pyridine proved to be by far stronger than the influence of substituents at the nitrogen atoms of the ligand backbone or at the phosphine ligand. To correlate the experimentally determined redox potentials to the electronic properties of the complexes, the

ionization potentials of the single complex cations were calculated according to Koopmans' theorem by using DFT methods. The so determined HOMO energies were correlated to the measured redox potentials. This correlation gave a good accordance of theory and experiment. The calculated HOMO energies of the complex cations were located in the range of -5.08 eV for the most electron-deficient complex **K4** to -4.76 eV for the most electron rich complex **K5** (Figure 2). All these HOMOs were mainly metal-centered and exhibited a significant contribution of the chlorido-ligand as well as a minor contribution of an aromatic system of one of the pyridines. These results indicated that the chlorido ligand plays an important role in stabilizing the corresponding electrochemically oxidized Ru(III)-species.

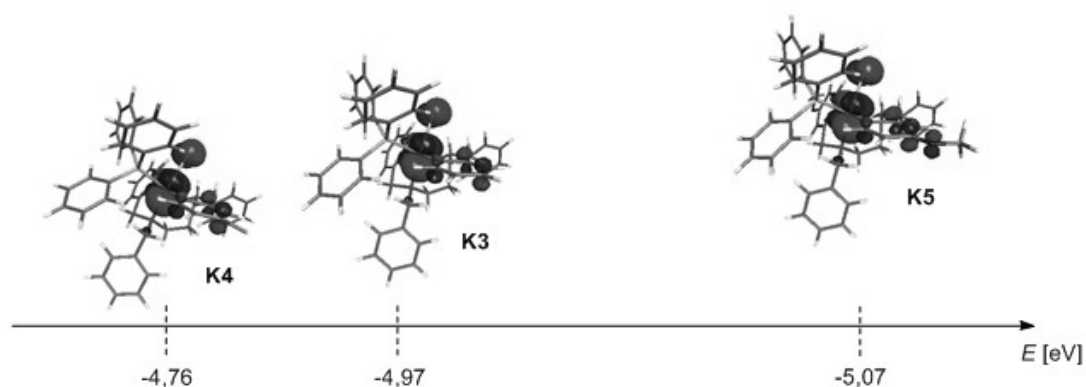
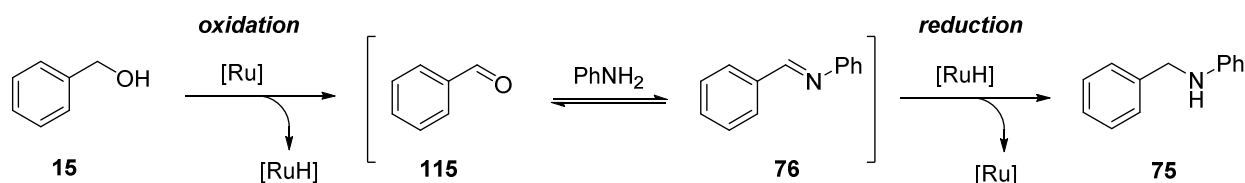


Figure 2: Representative HOMOs of the cations of complexes **K3**, **K4** und **K5**.

The previously synthesized complexes were tested as catalysts for the alkylation of aniline with benzylalcohol **15** under „hydrogen autotransfer“ conditions (Scheme 1). Thereby, some of the tested complexes showed a high catalytic activity.

Scheme 1: Ruthenium-catalyzed alkylation of aniline with benzylalcohol **15** under „hydrogen autotransfer“ conditions



To obtain further insights into structure-activity relationships, the yields of *N*-benzylaniline **75** obtained by the application of the single complexes were correlated with the previously calculated HOMO energies (Figure 3). This correlation indicated that well

balanced electronic properties are necessary to coordinate the intermediately occurring oxidation and reduction steps efficiently and therefore are required to obtain complexes with a high catalytic activity.

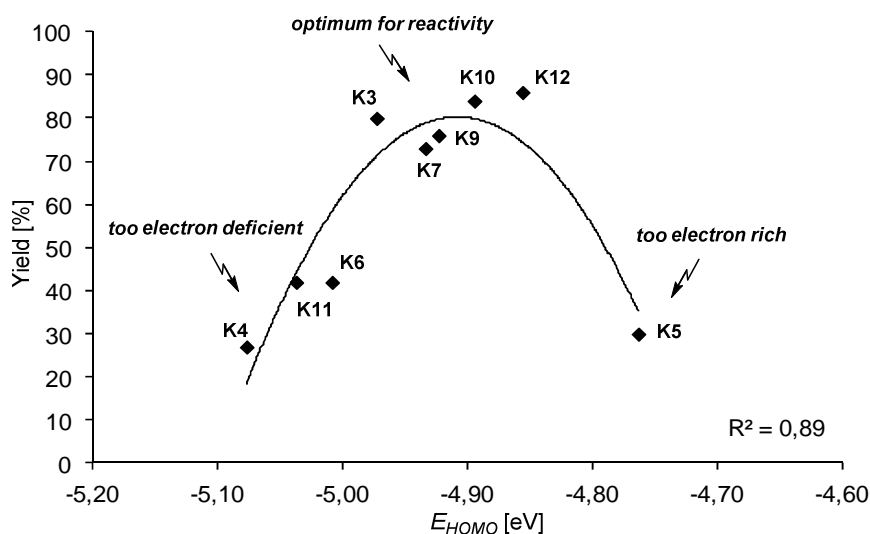
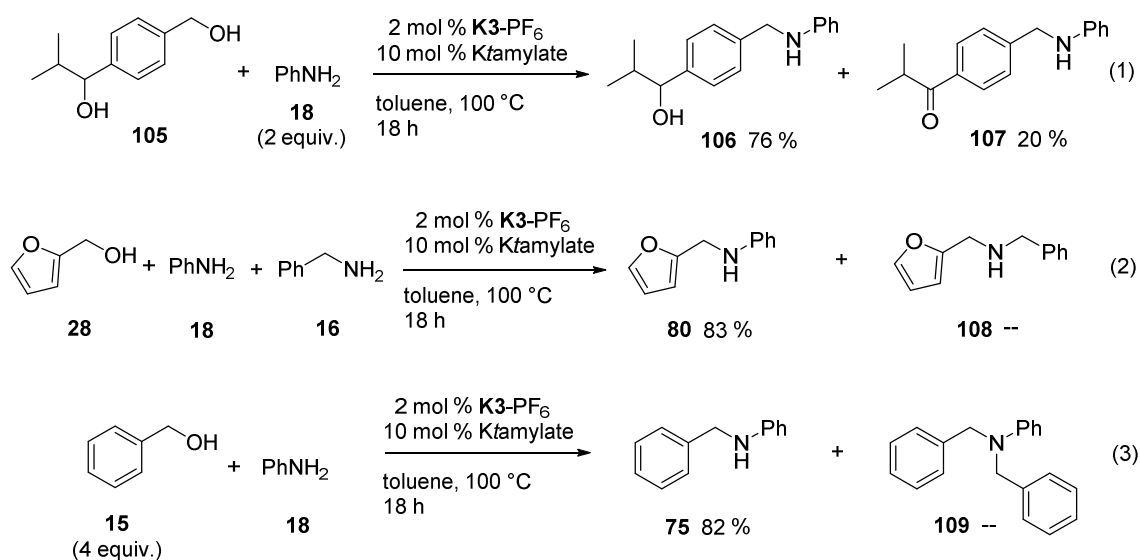


Figure 3: Yield of *N*-benzylaniline **75** depending on the HOMO energies of the cations of the applied complexes.

During the investigation of the scope and limitation of the developed catalysts, their use showed a strong chemoselectivity in favor of the monoalkylation of aromatic amines with primary alcohols to yield the corresponding secondary amine derivatives (Scheme 2).

Scheme 2: Observed chemoselectivities in the **K3**-PF₆-catalyzed alkylation of amines

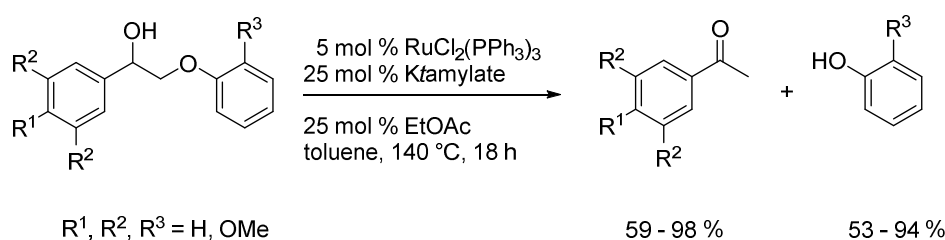


Mechanistic investigations revealed that during the reaction two *cis*-configured hydrido-phosphine-ruthenium species were formed. The occurrence of these species indicates that the

phosphine ligand remains bound to the metal center during the reaction and that this reaction might run via a monohydride mechanism. In accordance to the assumption of such a hydrido-phosphine species it is necessary that one of the pyridines dissociates from metal center to allow the formation of a free coordination site. This is needed for a β -hydride elimination of the alcohol to the corresponding carbonyl compound.

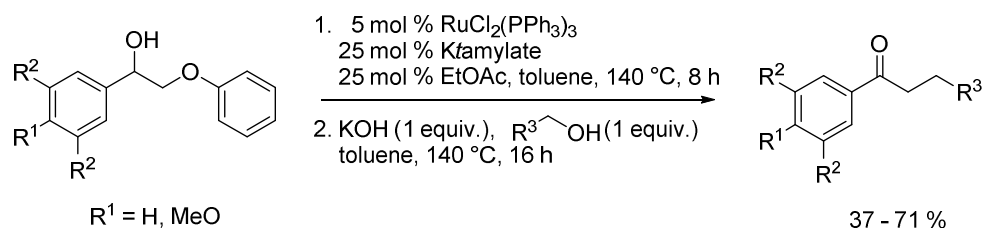
In the second part of this thesis, a series of readily available ruthenium complexes was applied in the dearyloxylation of 2-aryloxy-1-arylethanol derivatives, which mimic the β -O-4-linkage of the single monomers within the polymeric structure of lignin. After activation with *Ktamylate*, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ gave the corresponding phenol and acetophenone derivatives as cleavage products in high yields (Scheme 3). The addition of a catalytic amount of ethyl acetate proved to be crucial for a high catalytic activity of the applied ruthenium complex. Thus, the use of appropriate additives could replace the employment of additional ligands.

Scheme 3: $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -catalyzed dearyloxylation of 2-aryloxy-1-arylethanol derivatives



$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ was not only able to cleave the β -C-O-linkage of the lignin model compounds, but also allowed for the sequential α -alkylation of the resulting acetophenone derivatives (Scheme 4). By the coupling of two independent “hydrogen autotransfer” processes, primary alcohols could be used as alkylating agents.

Scheme 4: $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -catalyzed alkylative dearyloxylation of 2-aryloxy-1-arylethanol derivatives



II Experimenteller Teil

10 Allgemeine Angaben

10.1 Analytik

NMR-Spektren wurden an den Geräten *Avance 250* bei 250 MHz (^1H) and 63 MHz (^{13}C), *Avance 300* bei 300 MHz (^1H), 121 MHz (^{31}P) und 75 MHz (^{13}C) und *Avance 500* bei 500 MHz (^1H) und 125 MHz (^{13}C) der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Trimethylsilan als internen Standard ($\delta = 0$ ppm). Die Aufspaltung der Signale ist wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), sept (Septett), m (Multiplet), bs (breites Signal).

IR-Spektren wurden auf einem *Vector 22 FT-IR Spektrometer* der Firma *Bruker* aufgenommen. Dabei wurden die Proben als Flüssigkeitsfilm zwischen Natriumchlorid-Platten oder als Kaliumbromid-Pressling vermessen. Die Messwerte sind in reziproken Wellenlängen (cm^{-1}) angegeben.

GC-MS Analysen wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen der Firma *Hewlett-Packard 5890-SERIES II* (Trägergas: He, Säule: HP-5MS, 30 m x 0.25 mm ID, Phasendicke: 0.25 μm), der mit einem masseselektiven Detektor der Firma *Finnigan MAT* (Modell *MAT 95*) gekoppelt ist, aufgenommen.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Gerät der Firma *Finnigan MAT* des Typs *MAT 95* (EI und CI-Messungen) und an einem Spektrometer der Firma *BRUKER* des Typs *microTOF-Q* (ESI, und hochauflösende Masse).

Die Kapillargaschromatographie wurde an einem *Focus GC* der Firma *Thermo Finnigan* (Trägergas: H_2 , Säule: DB1, Länge: 25 m, Phasendicke: 0.2 μm) durchgeführt. Die gemessenen Proben wurden zuvor mit Hilfe einer kurzen Kieselgelsäule (Laufmittel: Ethylacetat) gereinigt. Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte durch Integration der entsprechenden Signale unter Verwendung von *n*-Dodecan als internem Standard.

Mikrowellenversuche wurden in einer Mikrowelle des Modells *Discover* mit Greifarm *Explorer* der Firma *CEM Corp.* durchgeführt.

Cyclovoltammetrie-Messungen wurden mit einem *Metrohm Autolab PGSTAT30* Potentiostaten in einer 0.1 M Lösung aus $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ in Dichlormethan durchgeführt und erfolgten an einer Platin-Arbeits Elektrode in Verbindung mit einer Graphit-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode. Alle gemessenen Werte beziehen sich auf das Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar als internem Standard.

10.2 Chromatographie

Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm) der Firma *E. Merck* als stationäre Phase verwendet.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie kamen DC-Platten (Kieselgel 60, F254) der Firma *E. Merck* zum Einsatz. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe folgender Reagenzien:

- a) Cer(IV)sulfat-Reagenz: 25 g Molybdänsäure
 10 g Cer(IV)sulfat
 60 ml konz. Schwefelsäure
 940 ml demin. Wasser
- b) KMnO_4 -Reagenz: 2 %ige KMnO_4 -Lösung in 0.2 M Schwefelsäure

Für Trennungen mittels semi-präparativer Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) standen eine Pumpe *K-501*, ein *RI-Detektor K-2400* der Firma *Knauer* und Säulen vom Typ *Nucleosil 100-10* (20 mm x 250 mm) zur Verfügung

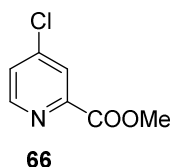
10.3 Reagenzien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *E. Merck*, und *Sigma Aldrich* bezogen. Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Die Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether und Toluol wurden mit Hilfe eines Lösungsmittel-Reinigungssystem der Firma *MBraun (MB SPS-800)* gereinigt und getrocknet. Absolutes THF wurde nach Destillation über Natrium mit Benzophenon als Indikator erhalten. Alle Laufmittelzusammensetzungen sind als Volumenverhältnisse angegeben.

11 Synthese der Amino-Pyridin-Ruthenium-Komplexe

11.1 Synthese der Liganden

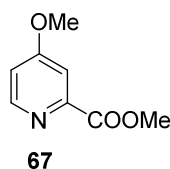
11.1.1 4-Chlor-2-pyridincarbonsäuremethylester (**66**)^[77]



Entsprechend der Vorschrift von *Ishida et al.* wurde Wasser (570 μl , 32 mmol) bei 0 °C zu einer Lösung aus Pyridin-2-carbonsäure (3.90 g, 32 mmol) in Thionylchlorid (15 ml) zuge tropft und das Reaktionsgemisch anschließend 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand in Toluol gelöst. Methanol (1 ml) wurde bei 0 °C zuge tropft. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in Chloroform gelöst und mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt als gelber Feststoff (2.69 g, 49 %) erhalten.

$R_f = 0.50$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.66$ (d, $J = 5.3$ Hz, 1 H), 8.15 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.50 (dd, $J = 5.2$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 4.03 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 164.7, 150.6, 149.2, 145.5, 127.2, 125.7, 53.2$; **IR** (Film): $\nu = 3414, 3088, 3013, 2960, 2483, 2324, 2039, 1993, 1925, 1801, 1714, 1575, 1556, 1489, 1439, 1391$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 171 (2, M^+), 141 (20), 113 (100), 76 (44).

11.1.2 4-Methoxy-2-pyridincarbonsäuremethylester (**67**)^[76a]



Natriummethoxid (290 mg, 5.4 mmol) wurde zu einer Lösung aus 4-Chlor-2-pyridincarbonsäuremethylester (739 mg, 4.3 mmol) in Methanol (10 ml) portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde gesättigte wässrige NH_4Cl -Lösung (10 ml) zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie

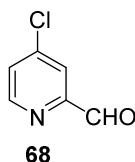
(Petrolether/Ethylacetat 2:1 bis Ethylacetat) wurde das gewünschte Produkt als oranger Feststoff (530 mg, 74 %) erhalten.

$R_f = 0.17$ (Petrolether/Ethylacetat 1:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.55$ (d, $J = 5.8$ Hz, 1 H), 7.70 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 6.98 (dd, $J = 5.6$ Hz, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 4.01 (s, 3 H), 3.92 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 166.6, 165.7, 150.9, 149.5, 113.1, 111.2, 55.6, 53.0$; **IR** (Film): $\nu = 3400, 3104, 3034, 3008, 2979, 2959, 2879, 2847, 2551, 2367, 2346, 2175, 2117, 1968, 1917, 1745, 1703, 1599, 1568, 1512, 1460, 1446, 1429, 1313$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 167 (2, M^+), 137 (14), 109 (100), 93 (11), 79 (6), 67 (8).

11.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur DIBAL-H Reduktion substituierter Pyridin-carbonsäuremethylester (AAV I)^[76b]

Entsprechend der Vorschrift von *Donohoe et al.* wurde DIBAL-H (1.1 Äquiv.) langsam entlang der inneren Wand des Schlenkkolbens zu einer Lösung des entsprechenden Pyridin-carbonsäuremethylesters (1 Äquiv.) in Dichlormethan bei -90 °C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung 4 h bei -90 °C gerührt. Anschließend wurde wässrige HCl-Lösung (2 N, 10 ml) bei -90 °C zugegeben, 30 Minuten gerührt und die Suspension auf Raumtemperatur gebracht. Es wurde gesättigte, wässrige NaCl-Lösung (10 ml) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die gewünschten Produkte wurden nach Säulenchromatographie erhalten.

11.1.3.1 4-Chlor-2-pyridincarbaldehyd (68)^[77]

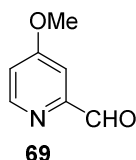


Entsprechend **AAV I** mit DIBAL-H (3.60 ml 4.4 mmol), 4-Chloro-2-pyridincarbonsäuremethylester (686 mg, 4.0 mmol) in CH_2Cl_2 (30 ml). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt als gelber Feststoff (395 mg, 70 %) erhalten.

$R_f = 0.58$ (Petrolether/Ethylacetat 2:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 10.06$ (s, 1 H), 8.70 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H), 7.96 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.54 (dd, $J = 5.3$ Hz, $J = 2.3$ Hz, 1 H); ^{13}C -

NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 192.1, 153.9, 151.0, 145.7, 127.9, 122.1; **IR** (Film): ν = 3390, 3084, 2058, 2866, 2613, 2483, 1958, 1800, 1704, 1573, 1555, 1466, 1441, 1399 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 141 (6, M⁺), 113 (100), 78 (91), 51 (42).

11.1.3.2 4-Methoxy-2-pyridincarbaldehyd (**69**)^[76b]



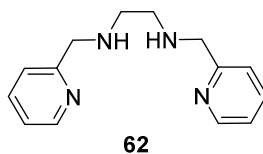
Entsprechend **AAV I** mit DIBAL-H (2.30 ml, 2.8 mmol), 4-Methoxy-2-pyridincarbonsäuremethylester (418 mg, 2.5 mmol) in CH₂Cl₂ (25 ml). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt als gelber Feststoff (223 mg, 65 %) erhalten.

R_f = 0.40 (Petrolether/Ethylacetat 1:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 10.05 (s, 1 H), 8.59 (d, J = 6.2 Hz, 1 H), 7.48 (d, J = 2.8 Hz, 1 H), 7.04 (dd, J = 5.8 Hz, J = 2.6 Hz, 1 H), 3.93 (s, 3 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 193.4, 166.6, 154.7, 151.2, 128.6, 127.0, 114.6, 55.6; **IR** (Film): ν = 3412, 3111, 3082, 3065, 3023, 2967, 2567, 2324, 2080, 1921, 1903, 1719, 1607, 1578, 1562, 1448, 1423, 1314 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 137 (15, M⁺), 109 (100), 93 (13), 79 (28), 68 (30), 52 (44).

11.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur reduktiven Aminierung der Pyridincarbaldehyde mit Ethylendiamin (**AAV II**)^[75]

Entsprechend einer modifizierten Vorschrift von *Ng et al.* wurde Ethylendiamin (1 Äquiv.) zu einer Lösung des entsprechenden Pyridincarbaldehyds (2 Äquiv.) in Ethanol zugetropft und die erhaltene Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde NaBH₄ (2.6 Äquiv.) portionsweise zugegeben und nach beendeter Zugabe weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und wässriger HCl-Lösung (2 N) bis pH < 2 versetzt, die wurden Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit wässriger NaOH-Lösung (2.5 N) auf pH > 14 gebracht und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

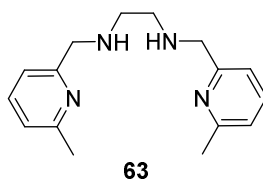
11.1.4.1 *N1,N2*-Bis(2-pyridinylmethyl)-ethan-1,2-diamin (**62**)^[75]



Entsprechend **AAV II** mit Ethylendiamin (920 μ l, 12.5 mmol), Pyridin-2-carbaldehyd (2.42 g, 25.0 mmol) und NaBH_4 (1.25 g, 33.0 mmol) in Ethanol (40 ml). Das gewünschte Produkt wurde als rotes Öl (3.28 g, quant.) erhalten.

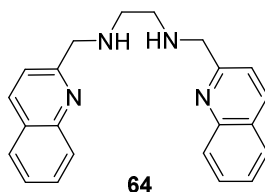
¹**H-NMR** (MeOH, 300 MHz): δ = 8.72-8.70 (m, 2H), 8.05-7.99 (m, 2 H), 7.67-7.64 (m, 2 H), 7.57-7.52 (m, 2 H), 4.56 (s, 4 H), 3.65 (s, 4 H); ¹³**C-NMR** (MeOH, 63 MHz): δ = 159.7, 149.3, 138.5, 124.4, 123.6, 59.4, 52.4; **IR** (Film): ν = 2821, 1667, 1589, 1567, 1473, 1473, 1429 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 242 (1, M^+), 121 (100), 93 (72), 65 (28).

11.1.4.2 *N1,N2*-Bis[(6-methyl-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin (**63**)^[29a]



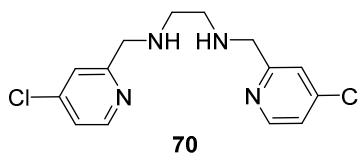
Entsprechend **AAV II** mit Ethylendiamin (600 μ l, 9.0 mmol), 6-Methyl-pyridin-2-carbaldehyd (2.24 g, 18.0 mmol) und NaBH_4 (950 mg, 25.0 mmol) in Ethanol (40 ml). Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (2.45 g, quant.) erhalten.

¹**H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.52 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.12 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.00 (d, J = 7.7 Hz, 2 H), 3.88 (s, 4 H), 2.83 (s, 4 H), 2.53 (s, 6 H); ¹³**C-NMR** (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 159.1, 157.9, 136.7, 121.4, 119.1, 55.2, 49.1, 24.5; **IR** (Film): ν = 3302, 3062, 2920, 2826, 2371, 2190, 1968, 2667, 1592, 1576, 1454, 1374, 1337 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 176 (2), 164 (7), 148 (7), 135 (95), 121 (6), 107 (100), 93 (6), 79 (19), 65 (9), 53 (4).

11.1.4.3 *N1,N2*-Bis(2-quinolinylmethyl)ethan-1,2-diamin (64)^[29a]

Entsprechend **AAV II** mit Ethylendiamin (670 μl , 10.0 mmol), Chinolin-2-carbaldehyd (3.24 g, 20.0 mmol) und NaBH_4 (950 mg, 25.0 mmol) in Ethanol (40 ml). Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (3.62 g, quant.) erhalten.

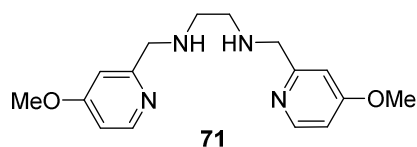
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.10 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.79 (ddd, J = 15.0 Hz, J = 8.3 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 7.68 (ddd, J = 15.0 Hz, J = 8.4 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 4.14 (s, 4H), 2.94 (s, 4H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 160.7, 148.0, 136.8, 129.8, 129.3, 127.9, 127.6, 126.4, 120.9, 56.0, 49.5; **IR** (Film): ν = 3308, 3058, 2820, 2372, 2197, 1965, 1821, 1669, 1618, 1598, 1564, 1503, 1455, 1425 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 201 (7), 184 (6), 171 (80), 157 (8), 143 (100), 128 (6), 115 (40), 102 (9), 89 (9), 77 (9), 63 (6), 51 (6).

11.1.4.4 *N1,N2*-Bis[(4-chlor-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin (70)

Entsprechend **AAV II** mit Ethylendiamin (47 μl , 0.7 mmol), 4-Chlorpyridin-2-carbaldehyd (200 mg, 1.4 mmol) und NaBH_4 (64 mg, 1.7 mmol) in Ethanol (10 ml). Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (189 mg, 87 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.44 (d, J = 5.3 Hz, 2 H), 7.39 (d, J = 2.0 Hz, 2 H), 7.18 (dd, J = 5.3 Hz, J = 2.0 Hz, 2 H), 3.92 (s, 4 H), 2.81 (s, 4 H), 2.30 (s, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 161.8, 150.1, 144.6, 122.5, 122.4, 54.7, 48.9; **IR** (Film): ν = 3287, 3051, 2897, 2377, 1575, 1554, 1464, 1390 cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Na}$ 330.0650 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 330.0644.

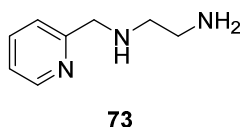
11.1.4.5 *N1,N2*-Bis[(4-methoxy-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin (71)



Entsprechend **AAV II** mit Ethylendiamin (30 μ l, 0.5 mmol), 4-Methoxypyridin-2-carbaldehyd (128 mg, 0.9 mmol) und NaBH_4 (42 mg, 1.2 mmol) in Ethanol (10 ml). Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (135 mg, 95 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.35 (d, J = 5.7 Hz, 2 H), 6.88 (d, J = 2.3 Hz, 2 H), 6.68 (dd, J = 5.7 Hz, J = 2.6 Hz, 2 H), 3.87 (s, 4 H), 8.84 (s, 4 H), 2.82 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 166.5, 162.0, 1506, 108.4, 107.9, 55.3, 49.3; **IR** (Film): ν = 3302, 3012, 3942, 2840, 2364, 2259, 1940, 1595, 1567, 1484, 1462, 1443, 1355 cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{NaO}_2$ 325.1640 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 325.1635.

11.1.4.6 *N*-(2-Pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin (73)^[114]



Entsprechend **AAV II** mit Ethylendiamin (1.12 ml, 16.8 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd (400 μ l, 4.2 mmol) und NaBH_4 (246 mg, 6.5 mmol) in Ethanol (5 ml). Das gewünschte Produkt wurde als farblose Flüssigkeit (316 mg, 50 %) erhalten.

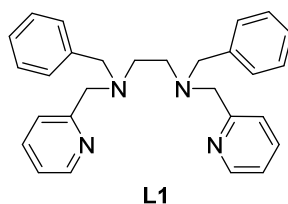
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.57-8.54 (m, 1 H), 7.67-7.61 (m, 1 H), 7.31 (d, J = 7.9 Hz, 1 H), 7.24-7.13 (m, 1 H), 3.93 (s, 2 H), 2.87-2.72 (m, 4 H), 1.68 (m, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 159.8, 149.3, 136.5, 122.3, 122.0, 55.1, 52.2, 41.8; **IR** (Film): ν = 3052, 3010, 2362, 2311, 2267, 1663, 1634, 1592, 1569, 1545, 1475, 1456, 1433 cm^{-1} ; **MS** (ESI): m/z (%) = 152.1 (37, M^+), 135.1 (100), 121.1 (1), 109.1 (10), 91.1 (1).

11.1.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Benzylierung mit NaH und Benzylbromid (**AAV III**)^[75]

Entsprechend der Vorschrift von Ng *et al.* wurde eine Lösung des entsprechenden *N1,N2*-Bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin-Derivates (1 Äquiv.) in THF zu einer Suspension aus NaH (3 Äquiv.) in THF bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde Benzylbromid (3 Äquiv.)

zutropft und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und wässriger HCl-Lösung (2 N) bis pH < 2 versetzt, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit wässriger NaOH-Lösung (2.5 N) auf pH >14 gebracht und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die gewünschten Produkte wurden nach Umkristallisation oder Säulenchromatographie erhalten.

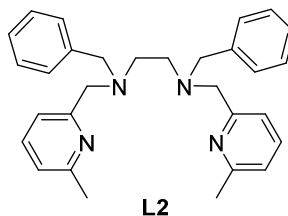
11.1.5.1 *N1,N2-Dibenzyl-N1,N2-bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin (L1)*^[75]



Entsprechend **AAV III** mit *N1,N2-Bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin* (1.21 g, 5 mmol) in THF (50 ml), NaH (0.60 g, 15 mmol) in THF (30 ml) und Benzylbromid (1.80 ml, 15 mmol). Nach Umkristallisation aus Ethanol/Wasser wurde das gewünschte Produkt als brauner Feststoff (1.07 g, 51 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.47-8.48 (m, 2 H), 7.89-7.54 (m, 2 H), 7.43-7.46 (m, 2 H), 7.17-7.30 (m, 10 H), 7.08-7.12 (m, 2 H), 3.71 (s, 4 H), 3.57 (s, 4 H), 2.68 (s, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 160.2, 148.8, 139.2, 136.3, 128.8, 128.2, 126.9, 122.7, 121.8, 60.6, 59.0, 51.8; IR (Film): ν = 3007, 2952, 2892, 2769, 1666, 1588, 1567, 1491, 1471, 1451, 1437, 1366 cm⁻¹; HRMS (ESI): berechnet für C₂₈H₃₄N₄ [M+H]⁺: 423.2549, gefunden: 423.2543.

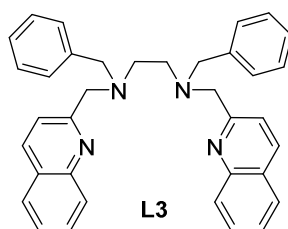
11.1.5.2 *N1,N2-Dibenzyl-N1,N2-bis[(6-methyl-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin (L2)*^[29a]



Entsprechend **AAV III** mit *N1,N2-Bis[(6-methyl-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin* (1.35 g, 5 mmol) in THF (50 ml), NaH (0.60 g, 15 mmol) in THF (30 ml) und Benzylbromid (1.80 ml, 15 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) wurde das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff (1.41 g, 63 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.46 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.17-7.31 (m, 12 H), 6.96 (d, J = 7.5 Hz, 2 H), 3.68 (s, 4 H), 3.57 (s, 4 H), 2.70 (s, 4 H), 2.57 (s, 6 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 157.3, 136.6, 128.7, 128.2, 126.8, 121.2, 119.4, 60.7, 59.0, 51.8, 24.4; **IR** (Film): ν = 3004, 2952, 2892, 2796, 2206, 1964, 1587, 1491, 1468, 1452, 1437 cm⁻¹; **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₀H₃₅N₄ [M+H]⁺: 451.2862, gefunden: 451.2856.

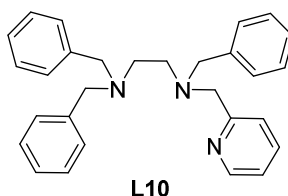
11.1.5.3 *NI,N2-Dibenzyl-NI,N2-bis(2-chinolinylmethyl)ethan-1,2-diamin (L3)*^[29a]



Entsprechend **AAV III** mit *NI,N2-Bis(chinolinylmethyl)ethan-1,2-diamin* (1.71 g, 5 mmol) in THF (50 ml), NaH (600 mg, 15 mmol) in THF (30 ml) und Benzylbromid (1.80 ml, 15 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) wurde das gewünschte Produkt als brauner Feststoff (1.41 g, 54 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.00 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.93 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 7.75-7.65 (m, 4 H), 7.55-7.47 (m, 4 H), 7.31-7.18 (m, 10 H), 3.87 (s, 4 H), 3.61 (s, 4 H), 2.75 (s, 4 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 160.0, 146.4, 135.2, 128.3, 127.9, 127.2, 126.5, 126.3, 125.9, 125.0, 119.9, 60.4, 58.1, 50.9; **IR** (Film): ν = 3062, 2948, 2914, 2895, 2817, 2799, 1616, 1597, 1495, 1451, 1422 cm⁻¹; **MS** (ESI): m/z = 523.29 [M+H]⁺.

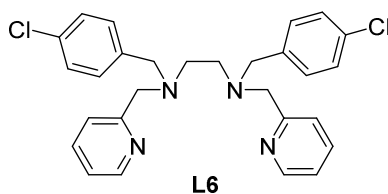
11.1.5.4 *NI,N2,N3-Tribenzyl-NI-(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin (L10)*



Entsprechend **AAV III** mit *NI-(2-Pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin* (316 mg, 2.1 mmol) in THF (10 ml), NaH (276 mg, 6.9 mmol) in THF (10 ml) und Benzylbromid (820 μ l, 6.9 mmol). Nach Säulenchromatographie (Ethylacetat) wurde das gewünschte Produkt als leicht gelber Feststoff (135 mg, 15 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.49 (d, J = 4.5 Hz, 1 H), 7.60-7.54 (m, 1 H), 7.44-7.18 (m, 15 H), 7.13-7.09 (m, 1 H), 3.70 (s, 2 H), 3.56 (s, 2 H), 3.52 (s, 4 H), 2.64 (s, 4 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 160.3, 148.8, 139.6, 139.3, 136.3, 128.8, 128.7, 128.2, 128.1, 126.8 (2 C), 122.7, 121.7, 60.6, 58.9, 58.6, 51.6, 51.3; **IR** (Film): ν = 3024, 2945, 2792, 2364, 1645, 1588, 1566, 1492, 1472, 1452, 1432 cm⁻¹; **HRMS** (EI): berechnet für C₂₉H₃₁N₃ [M+H]⁺: 421.2518, gefunden: 421.2507.

11.1.6 *N1,N2-Bis(4-chlorobenzyl)-N1,N2-bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin (L6)*



4-Chlorobenzylchlorid (1.2 ml, 11.5 mmol) wurde zu einer Lösung aus *N1,N2-Bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin* (845 mg, 3.5 mmol) und K₂CO₃ (2.9 g, 21.0 mmol) in CH₃CN (30 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Wasser (15 ml) zugegeben und das Reaktionsgemisch mit Chloroform (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als oranges Öl (1.19 g, 69 %) erhalten.

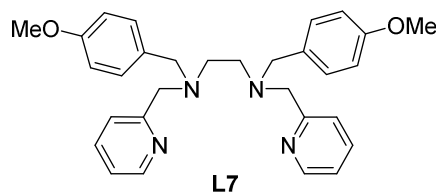
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.50-8.47 (m, 2 H), 7.61-7.55 (m, 2 H), 7.38-7.35 (m, 2 H), 7.24-7.17 (m, 8 H), 7.15-7.11 (m, 2 H), 3.68 (s, 4 H), 3.52 (s, 4 H), 2.63 (s, 4 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 160.0, 149.0, 137.9, 136.5, 132.7, 130.2, 128.5, 122.8, 122.1, 60.8, 58.5, 51.9; **IR** (Film): ν = 3388, 2961, 2821, 2193, 1967, 1669, 1589, 1569, 1489, 1473, 1433, 1407, 1364 cm⁻¹; **HRMS** (ESI): berechnet für C₂₈H₂₉Cl₂N₄ [M+H]⁺: 491.1769, gefunden: 491.1764.

11.1.7 **Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung mit NaOH und verschiedenen Benzylbromiden (AAV IV)**

Benzylbromid (3 Äquiv.) wurde zu einer Lösung aus KOH (3 Äquiv.), einer Spatelspitze Bu₄NBr und des entsprechenden *N1,N2-Bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin-Derivates* (1 Äquiv.) in einem Dichlormethan/Wasser Gemisch zugetropft. Die erhaltene Reaktionslösung wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit wässriger HCl-Lösung (2 N) bis pH < 2 versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde mit

Diethylether gewaschen, mit wässriger NaOH-Lösung (2.5 N) auf pH > 14 gebracht und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

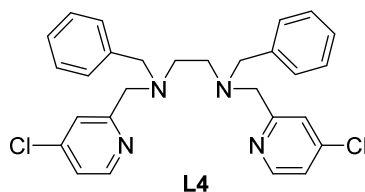
11.1.7.1 *N1,N2-Bis(4-methoxybenzyl)-N1,N2-bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin (L7)*



Entsprechend **AAV IV** mit *N1,N2-Bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin* (670 mg, 2.8 mmol), NaOH (248 mg, 6.2 mmol) und *p*-Methoxybenzylbromid (1.3 g, 6.2 mmol) in Dichlormethan/Wasser (22 ml/11 ml). Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak 94:5:1) gereinigt. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit wässriger NaOH-Lösung (2.5 M) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als braunes Öl (771 mg, 57 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.48-8.47 (m, 2 H), 7.60-7.54 (m, 2 H), 7.45-7.42 (m, 2 H), 7.22-7.15 (m, 4 H), 7.12-7.08 (m, 2 H), 6.83-6.76 (m, 4 H), 3.78 (s, 6 H), 3.68 (s, 4 H), 3.50 (s, 4 H), 2.64 (s, 4 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 160.7, 158.8, 149.0, 136.6, 131.5, 130.2, 123.0, 122.1, 113.8, 60.8, 58.6, 55.5, 51.9; **IR** (Film): ν = 3006, 2932, 2834, 2202, 1972, 1734, 1681, 1610, 1589, 1569, 1509, 1464, 1433 cm⁻¹; **HRMS** (ESI): berechnet für C₃₀H₃₅N₄O₂ [M+H]⁺: 483.2760, gefunden: 483.2755.

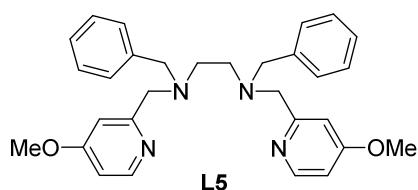
11.1.7.2 *N1,N2-Dibenzyl-N1,N2-bis[(4-chloro-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin (L4)*



Entsprechend **AAV IV** mit *N1,N2-Bis[(4-chloro-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin* (252 mg, 0.8 mmol), NaOH (65 mg, 1.6 mmol) und Benzylbromid (160 µl, 1.6 mmol) in Dichlormethan/Wasser (8 ml/4 ml). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) wurde das gewünschte Produkt als leicht braunes Öl (99 mg, 25 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.37$ (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 1.9$ Hz, 2 H), 7.33-7.19 (m, 10 H), 7.14 (dd, $J = 5.3, 1.9$ Hz, 2 H), 3.68 (s, 4 H), 3.57 (s, 4 H), 2.67 (s, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): $\delta = 162.1, 149.7, 144.6, 138.7, 128.8, 128.3, 127.1, 123.0, 122.4, 60.0, 59.1, 51.8$; **IR** (Film): $\nu = 3059, 3028, 2924, 2809, 1648, 1702, 1676, 1574, 1554, 1494, 1465, 1453, 1390$ cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 491.1769, gefunden: 491.1764.

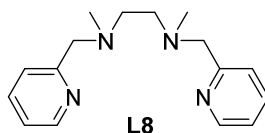
11.1.7.3 *N1,N2*-Dibenzyl-*N1,N2*-bis[(4-methoxy-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin (**L5**)



Entsprechend **AAV IV** mit *N1,N2*-Bis[(4-methoxy-2-pyridinyl)methyl]ethan-1,2-diamin (328 mg, 1.1 mmol), NaOH (95 mg, 2.4 mmol) und Benzylbromid (280 μl , 2.4 mmol) in Dichlormethan/Wasser (8 ml/4 ml). Das gewünschte Produkt wurde als rötlich-braunes Öl (395 mg, 76 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.21$ (d, $J = 5.8$ Hz, 2 H), 7.27-7.13 (m, 10 H), 6.97 (d, $J = 2.6$ Hz, 2 H), 6.58 (dd, 2 H, $J = 5.8, 2.6$ Hz), 3.67 (s, 6 H), 3.61 (s, 4 H), 3.51 (s, 4 H), 2.62 (s, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 166.3, 162.1, 149.9, 139.1, 128.8, 128.2, 126.9, 108.6, 107.9, 60.5, 59.0, 55.0, 51.9$; **IR** (Film): $\nu = 2928, 2837, 1670, 1594, 1567, 1484, 1454, 1428, 1363$ cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 483.2760, gefunden: 483.2755.

11.1.8 *N1,N2*-Dimethyl-*N1,N2*-bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin (**L8**)^[78]

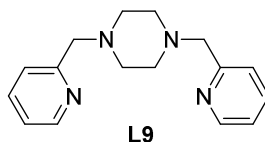


Entsprechend der Vorschrift von Hureau *et al.* wurde ein Gemisch aus *N1,N2*-Bis(2-pyridinylmethyl)ethan-1,2-diamin (610 mg, 2.50 mmol), Wasser (0.20 ml, 11 mmol), Ameisensäure (1.50 ml, 40 mmol) und Formaldehyd (1.20 ml, 32 mmol) 48 h bei 85 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend wurde wässrige NaOH-Lösung (2.5 N) bis pH > 14 zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform

(3 x 10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak 94:5:1) gereinigt. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit wässriger NaOH-Lösung (2.5 M) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als braunes Öl (558 mg, 74 %) erhalten.

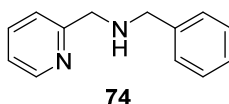
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.54-8.52 (m, 2 H), 7.63-7.57 (m, 2 H), 7.43-7.40 (m, 2 H), 7.16-7.12 (m, 2 H), 3.68 (s, 4 H), 2.65 (s, 4 H), 2.28 (s, 6 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 159.6, 149.2, 136.5, 123.2, 122.0, 64.4, 55.7, 43.1; **IR** (Film): ν = 3383, 3054, 2946, 2794, 1671, 1589, 1568, 1472, 1433 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 270 (1, M⁺), 148 (11), 135 (100), 92 (42), 65 (15).

11.1.9 1,4-Bis(2-pyridinmethyl)-piperazin (L9)^[79]



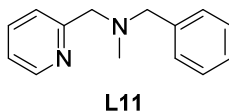
Entsprechend der Vorschrift von *Mayilmurugan et al.* wurde NaHB(OAc)₃ (3.0 g, 14.0 mmol) portionsweise zu einer Lösung aus Pyridin-2-carbaldehyd (950 µl, 10.0 mmol) und Piperazin (435 mg, 5.0 mmol) in Dichlormethan (150 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit wässriger NaHCO₃-Lösung (30 ml) versetzt und weitere 15 Minuten gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Diethylether umkristallisiert und das gewünschte Produkt als leicht brauner Feststoff (787 mg, 59 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.56-8.55 (m, 2 H), 7.67-7.61 (m, 2 H), 7.42-7.39 (m, 2 H), 7.17-7.13 (m, 2 H), 3.68 (s, 4 H), 2.58 (s, 8 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 75 MHz): δ = 158.7, 149.3, 136.4, 123.3, 122.1, 64.6, 53.3; **IR** (Film): ν = 3053, 3012, 2965, 2937, 2910, 2845, 2799, 2756, 2667, 1714, 1583, 1567, 1472, 1453, 1434, 1420, 1370 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 268 (1, M⁺), 176 (33), 121 (34), 93 (100), 65 (24).

11.1.10 *N*-Benzyl-2-pyridinmethanamin (74)^[115]

Entsprechend der Vorschrift von *Mishra* und *Mukherjee* wurde Pyridin-2-carbaldehyd (480 μ l, 5 mmol) zu einer Lösung aus Benzylamin (545 μ l, 5 mmol) in Ethanol (20 ml) zugetropft und die erhaltene Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde NaBH_4 (227 mg, 6 mmol) portionsweise zugegeben und weitere 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (2 N) auf $\text{pH} < 2$ gebracht und mit Diethylether (3 x 20 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von wässriger NaOH-Lösung (2.5 N) auf $\text{pH} > 14$ gebracht und mit Ethylacetat (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (903 mg, 91 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.57\text{-}8.55$ (m, 1 H), 7.64 (ddd, 1 H, $J = 7.7$ Hz, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.9$ Hz), 7.39-7.30 (m, 5 H), 7.28- 7.23 (m, 1 H), 7.18-7.10 (m, 1H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 159.6, 149.3, 140.0, 236.5, 129.6, 128.8, 128.6, 127.0, 122.4, 122.0, 54.5, 53.5$; **IR** (Film): $\nu = 3313, 3063, 3025, 2919, 2833, 2368, 2319, 2274, 1964, 1645, 1591, 1570, 1495, 1474, 1453, 1433, 1362$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 194 (100), 166 (12), 140 (28), 91 (10), 64 (28).

11.1.11 *N*-Methyl-*N*-benzyl-2-pyridinmethanamin (L11)

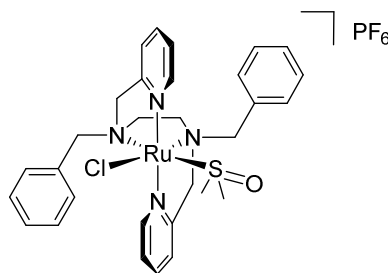
Eine Lösung aus *N*-Benzyl-2-pyridinmethanamin (198 mg, 1.0 mmol) in THF (5 ml) wurde zu einer Suspension aus NaH (44 mg, 1.1 mmol) in THF (5 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde Methyljodid (69 μ l, 1.1 mmol) zugetropft und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und wässriger HCl-Lösung (2 N) bis $\text{pH} < 2$ versetzt, mit Diethylether gewaschen (3 x 10 ml) und mit wässriger NaOH-Lösung (2.5 N) auf $\text{pH} > 14$ gebracht. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform (3 x 10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (117 mg, 55 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.55\text{-}8.53$ (m, 1 H), 7.67 (ddd, 1 H, $J = 7.55$ Hz, $J = 7.55$ Hz, $J = 1.9$ Hz), 7.53-7.51 (m, 2 H), 7.40-7.24 (m, 5 H), 7.17-7.13 (m, 1 H), 3.70 (s, 2 H), 3.60 (s, 2 H), 2.25 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 159.7$, 149.0, 138.9, 136.4, 128, 129.0, 128.3, 127.0, 123.0, 121.9, 63.4, 62.1, 42.3; **IR** (Film): $\nu = 3029$, 2840, 2253, 1590, 1570, 1994, 1474, 1454, 1334, 1366 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 211 (1), 120 (46), 93 (100), 65 (22).

11.2 Synthese der Ruthenium Komplexe

11.2.1 *cis*- α -[Ru(L1)(DMSO)Cl]PF₆ (α -K1-PF₆)^[81]



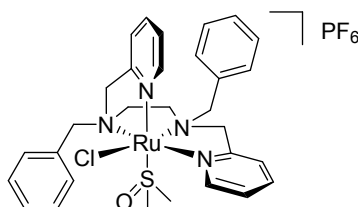
α -K1-PF₆

Entsprechend der Vorschrift von *Aldrich-Wright et al.* wurde eine Lösung aus $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ (174 mg, 0.36 mmol) in einem Ethanol/Wasser Gemisch (3.6 ml/0.6 ml) zu einer warmen Lösung des Liganden **L1** (84 mg, 0.2 mmol) in Ethanol (6 ml) zugetropft und die erhaltene Lösung wurde 2 h bei 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde KPF_6 (66 mg, 0.36 mmol) zugegeben und der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und getrocknet. Nach fraktionierter Kristallisation aus einem Aceton/Methanol/Wasser (3:3:1) Gemisch wurden *cis*- α -[Ru(**L1**)(DMSO)Cl]PF₆ als grünlischer Feststoff (30 mg, 19 %), *cis*- β -[Ru(**L1**)(DMSO)Cl]PF₆ als gelber Feststoff (60 mg, 39 %) und eine Mischfraktion beider Isomere (30 mg, 19 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz): $\delta = 9.23$ (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H), 9.22 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H), 8.03 (dt, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.93 (dt, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.76 (dd, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.71 (dd, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.61-7.56 (m, 2 H), 7.46-7.39 (m, 8 H), 7.34-7.32 (m, 2 H), 5.17 (d, $J = 14.3$ Hz, 1 H), 4.76 (d, $J = 13.2$ Hz, 1 H), 4.63 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H), 4.53 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 3.81 (d, $J = 15.2$ Hz, 1 H), 3.79 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H), 3.52 (d, $J = 13.2$ Hz,

1 H), 3.32 (s, 3 H), 2.92-2.90 (m, 1 H), 2.75-2.72 (m, 1 H), 2.60-2.56 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 125 MHz): $\delta = 161.8, 161.4, 155.3, 152.8, 137.9, 137.1, 132.4, 131.0, 130.7, 128.9, 128.9, 128.6, 124.9, 124.8, 124.0, 126.6, 66.0, 63.8, 58.9, 57.5, 51.9, 50.1, 45.5, 43.2$; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{ClN}_4\text{OPRuS} [\text{M}]^+$: 637.1342, gefunden: 637.1341.

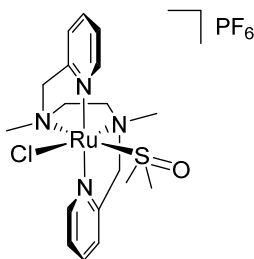
11.2.2 *cis*- β_r -[Ru(L1)(DMSO)Cl]PF₆ (β_r -K1-PF₆)^[81]



β_r -K1-PF₆

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz): $\delta = 8.59$ (d, $J = 5.0$ Hz, 1 H), 8.06 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.86 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.81 (d, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.75 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H), 7.66-7.64 (m, 2 H), 7.55-7.41 (m, 8 H), 7.29-7.26 (m, 3 H), 5.00 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H), 4.93 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 4.84 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H), 4.51 (d, $J = 13.2$ Hz, 1 H), 4.26 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H), 3.78 (d, $J = 17.0$ Hz, 1 H), 3.56 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H), 3.58-3.55 (m, 4 H), 3.42 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H), 3.03-3.00 (m, 1 H), 2.94-2.91 (m, 4 H), 2.28-2.22 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 125 MHz): $\delta = 166.5, 162.7, 157.3, 151.9, 137.6, 137.3, 132.7, 132.5, 132.0, 131.3, 128.7, 128.7, 128.6, 128.5, 125.3, 125.0, 124.7, 121.0, 67.2, 66.6, 64.3, 59.5, 57.0, 51.4, 45.7, 43.9, 30.7$; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{ClN}_4\text{OPRuS} [\text{M}]^+$: 637.1342, gefunden: 637.1341.

11.2.3 *cis*- α -[Ru(L8)(DMSO)Cl]PF₆ (K2-PF₆)^[81]



K2-PF₆

Entsprechend der Vorschrift von *Aldrich-Wright et al.* mit $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ (87 mg, 0.18 mmol) und Ligand **L8** (27 mg, 0.10 mmol) in Ethanol/Wasser (4.4 ml/0.7 ml). Nach Umkristallisation aus einem Aceton/Methanol/Wasser (3:3:1) Gemisch wurde *cis*- α -[Ru(L8)(DMSO)Cl]PF₆ als grünlicher Feststoff (16 mg, 24 %) erhalten.

¹H-NMR (DMSO, 500 MHz): δ = 9.14 (d, J = 5.7 Hz, 2 H), 9.10 (d, J = 5.7 Hz, 2 H), 8.06 (dd, J = 7.6 Hz, J = 1.3 Hz, 1 H), 7.96 (dd, J = 7.6 Hz, J = 1.3 Hz, 1 H), 7.75 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.63-7.57 (m, 2 H), 4.96 (d, J = 14.5 Hz, 1 H), 4.40-4.31 (m, 2 H), 4.28 (d, J = 15.1 Hz, 1 H), 3.21 (s, 3 H), 2.65 (m, 1 H), 2.55 (s, 3 H), 2.49-2.45 (m, 4 H), 2.42-2.40 (m, 1 H), 2.27 (s, 3 H); **¹³C-NMR** (DMSO, 125 MHz): δ = 161.7, 161.3, 155.4, 152.9, 137.8, 137.1, 124.8, 124.6, 123.4, 123.1, 69.6, 67.2, 59.2, 57.0, 46.6, 45.1, 45.0, 43.1, 40.4; **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₈H₂₈ClN₄OPRuS [M]⁺: 485.0716, gefunden: 485.0711.

11.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ruthenium-Komplexe RuCl₂(PR₃)₃ (AAV V)^[83]

Entsprechend der Vorschrift von *Yang et al.* wurde eine Lösung aus RuCl₃ x H₂O (1 Äquiv.) in Methanol 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das entsprechende Phosphin (6 Äquiv.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss erhitzt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

11.2.4.1 Tris[tri(4-methylphenyl)phosphin]rutheniumdichlorid^[83]

Entsprechend AAV V mit RuCl₃ x H₂O (57 mg, 0.22 mmol) und P(*p*-MeC₆H₄)₃ (400 mg, 1.31 mmol) in Methanol (10 ml). Nach 3 h wurde RuCl₂[P(*p*-MeC₆H₄)₃]₃ als brauner Feststoff (194 mg, 81 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.57-7.50 (m, 6 H), 7.26-7.23 (m, 6 H), 2.39 (s, 9 H); **³¹P-NMR** (CDCl₃, 121 MHz): δ = 29.3 (s); **IR** (Film): ν = 3022, 2920, 2215, 1975, 1600, 1562, 1500, 1447 cm⁻¹; **MS** (FAB): m/z (%) = 780.1 (42, [M-P(*p*-MeC₆H₄)₃]⁺), 709.2 (38), 671.2 (19), 617.1 (24), 576.9 (4), 495.1 (9), 405.0 (24), 321.1 (45), 305.1 (100).

11.2.4.2 Tris[tri(4-methoxyphenyl)phosphin]rutheniumdichlorid^[83]

Entsprechend AAV V mit RuCl₃ x H₂O (57 mg, 0.22 mmol) und P(*p*-MeOC₆H₄)₃ (471 mg, 1.31 mmol) in Methanol (10 ml). Nach 3 h wurde RuCl₂[P(*p*-MeOC₆H₄)₃]₃ als brauner Feststoff (235 mg, 98 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.60-7.53 (m, 6 H), 6.99-6.92 (m, 6 H), 3.84 (s, 9 H); **³¹P-NMR** (CDCl₃, 121 MHz): δ = 28.8 (s); **IR** (Film): ν = 3005, 2944, 2837, 2550, 2214, 2051, 1971, 1593,

1568, 1500, 1459, 1440, 1406; **MS** (FAB): m/z (%) = 876.1 (18, $[M-P(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3]^+$), 805.2 (18), 767.2 (15), 697.1 (13), 575.3 (5), 453.1 (8), 369.1 (100).

11.2.4.3 Tris[tri(4-fluorophenyl)phosphin]rutheniumdichlorid^[83]

Entsprechend **AAV V** mit $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (57 mg, 0.22 mmol) und $\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$ (422 mg, 1.31 mmol) in Methanol (10 ml). Nach 6 h wurde $\text{RuCl}_2[\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3]_3$ als grüner Feststoff (205 mg, 83 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.72-7.56 (m, 6 H), 7.21-7.11 (m, 6 H); **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3 , 121 MHz): δ = 27.8 (s); **IR** (Film): ν = 3068, 2361, 2229, 1909, 1587, 1497; **MS** (FAB): m/z (%) = 804.0 (13, $[M-P(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3]^+$), 795.0 (24), 793.0 (19), 733.0 (10), 697.1 (15), 695.1 (30), 637.0 (10), 576.8 (10), 478.9 (13), 417.0 (9), 381.0 (23), 379.0 (48), 333.1 (87), 317.1 (100), 316.1 (91).

11.2.4.4 Tris[tri(cyclohexyldiphenyl)phosphin]rutheniumdichlorid

Entsprechend **AAV V** mit $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (57 mg, 0.22 mmol) und $\text{P}(\text{CyPh}_2)$ (352 mg, 1.31 mmol) in Methanol (10 ml). Nach 4 h wurde $\text{RuCl}_2(\text{PCyPh}_2)_3$ als brauner Feststoff (136 mg, 63 %) erhalten.

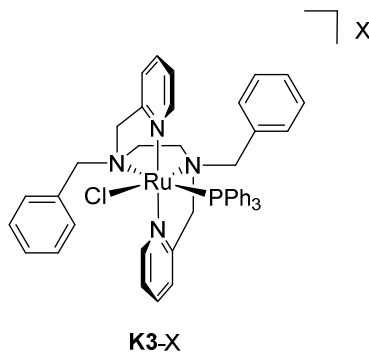
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.81-7.75 (m, 4 H), 7.53-7.46 (m, 6 H), 1.84-1.51 (m, 11 H); **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3 , 121 MHz): δ = 34.4; **IR** (Film): ν = 3496, 3056, 2360, 2215, 1962, 1588, 1572, 1483, 1436 cm^{-1} ; **MS** (FAB): m/z (%) = 708.1 (28, $[M-P(\text{CyPh}_2)]^+$), 631.1 (12), 553.1 (10), 469.0 (3), 365.0 (9), 303.1 (13), 269.1 (100), 183.0 (12), 154.0 (5), 109.0 (8), 55.0 (22).

11.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ruthenium-Komplexe **K3-X** bis **K13-PF₆** (**AAV VI**)

Der entsprechende Ligand (1 Äquiv.) und $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3$ (1 Äquiv.) wurden in Toluol gelöst und die erhaltene Lösung wurde 30 Minuten bei 85 °C unter Mikrowelleneinstrahlung erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und in Ethanol gelöst. Anschließend wurde KX oder NaX (1.2 Äquiv.) zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Komplexe wurden aus dem erhaltenen Rückstand nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) und Umkristallisation aus einem

Acetonitril/Diethylether Gemisch oder direkt nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch erhalten.

11.2.5.1 *cis-a*-[Ru(L1)(PPh₃)Cl]X (K3-X)



X = Cl: Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol) und RuCl₂(PPh₃)₃ (96 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelblich-brauner Feststoff (40 mg, 47 %) erhalten.

X = SbF₆: Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (96 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml) und NaSbF₆ (31 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (78 mg, 73 %) erhalten.

X = BF₄: Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (96 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml) und KBF₄ (15 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als rötlich-brauner Feststoff (58 mg, 64 %) erhalten.

X = OTf: Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (96 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml) und NaOTf (21 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (68 mg, 80 %) erhalten.

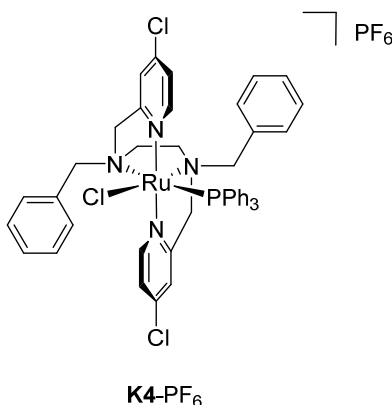
X = BPh₄: Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (96 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml) und NaBPh₄ (41 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als grün-gelber Feststoff (64 mg, 56 %) erhalten.

X = PF₆: Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (84 mg, 0.20 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (192 mg, 0.20 mmol) in Toluol (6 ml) und KPF₆ (44 mg, 0.24 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (178 mg, 92 %) erhalten. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer konzentrierten Lösung aus **K3-PF₆** in Acetonitril mit Diethylether und langsamer Kristallisation bei 8 °C erhalten.

Repräsentative Daten für *cis-a*-[Ru(L1)(PPh₃)Cl]PF₆ (**K3-PF₆**)

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ = 9.10 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 8.86 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 7.83-7.80 (m, 2 H), 7.51-7.04 (m, 27 H), 6.67 (d, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 5.51 (d, *J* = 14.5 Hz, 1 H), 4.64 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H), 3.94 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 3.84-3.76 (m, 2 H), 3.61 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 3.30 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H), 3.26 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H), 2.90-2.87 (m, 1 H), 2.62-2.58 (m, 1 H), 2.42-2.36 (m, 1 H), 2.28-2.23 (m, 1H); ¹³C-NMR (CD₃CN, 125 MHz): δ = 162.2, 160.8, 160.0 (2 C), 154.4, 136.5, 135.7, 132.0, 131.8, 130.7 (2 C), 129.8, 128.6, 128.5, 128.2, 128.0, 124.7, 123.0, 122.7, 65.5, 63.5, 60.0, 56.5, 52.0, 49.3; ³¹P-NMR (CD₃CN, 121 MHz): δ = 45.5 (s), -144.6 (sept., *J*_{P,F} = 707 Hz); IR (Film): ν = 3666, 3061, 2655, 2569, 2165, 1965, 1730, 1608, 1481, 1455, 1434 cm⁻¹; HRMS (ESI): berechnet für C₄₆H₄₅ClN₄PRu [M]⁺: 821.2114, gefunden: 821.2118.

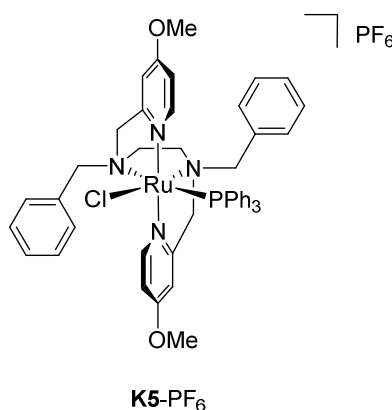
11.2.5.2 *cis-a*-[Ru(L4)(PPh₃)Cl]PF₆ (**K4-PF₆**)



Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L4** (25 mg, 0.05 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (48 mg, 0.05 mmol) in Toluol (1.5 ml) und KPF₆ (11 mg, 0.06 mmol). Der Komplex wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) und anschließender Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (22 mg, 43 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 500 MHz): $\delta = 8.96$ (d, $J = 6.3$ Hz, 1 H), 8.71 (d, $J = 6.3$ Hz, 1 H), 7.60 - 7.13 (m, 27 H), 6.69 (d, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 5.44 (d, $J = 14.5$ Hz, 1 H), 4.57 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 3.91 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H), 3.78 (dd, $J = 14.5, 4.4$ Hz, 1 H), 3.70 (d, $J = 13.2$ Hz, 1 H), 3.61 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H), 3.34 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 3.31 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 2.92 - 2.88 (m, 1 H), 2.65 - 2.61 (m, 1 H), 2.42 - 2.36 (m, 1 H), 2.27 - 2.21 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_3CN , 125 MHz): $\delta = 163.6, 162.1, 160.3$ (2 C), $154.9, 144.3, 143.4, 132.1, 131.8, 130.6, 130.5, 129.6, 128.7, 128.5, 128.2, 128.1, 125.0, 123.5, 123.4, 65.2, 63.2, 59.9, 56.4, 52.2, 49.4$; **$^{31}\text{P-NMR}$** (CD_3CN , 121 MHz): $\delta = 44.4$ (s), -144.6 (sept., $J_{\text{P,F}} = 707$ Hz); **IR** (Film): $\nu = 2923, 1686, 1596, 1549, 1462, 1432$ cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{PRu}$ $[\text{M}]^+$: 889.1334 , gefunden: 889.1333 .

11.2.5.3 *cis-a*-[Ru(L5)(PPh₃)Cl]PF₆ (K5-PF₆)

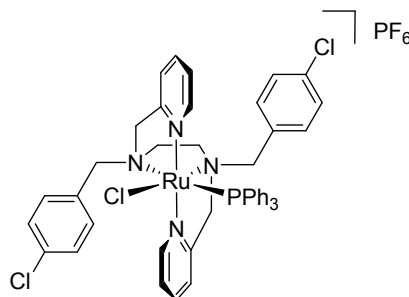


Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L5** (24 mg, 0.05 mmol), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (48 mg, 0.05 mmol) in Toluol (1.5 ml) und KPF_6 (11 mg, 0.06 mmol). Der Komplex wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) und anschließender Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (18 mg, 35 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 500 MHz): $\delta = 8.78$ (d, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 8.53 (d, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 7.46 - 7.30 (m, 23 H), 7.14 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 7.04 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 6.75 (dd, $J = 6.8, 3.8$ Hz, 1 H), 6.68 - 6.65 (m, 3 H), 5.46 (d, $J = 14.3$ Hz, 1 H), 4.64 (d, $J = 13.8$ Hz, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 3.86 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H), 3.74 - 3.70 (m, 2 H), 3.49 (d, $J = 15.1$ Hz, 1 H), 3.34 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 3.29 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 2.90 - 2.87 (m, 1 H), 2.58 - 2.56 (m, 1H), 2.42 - 2.36 (m, 1 H), 2.28 - 2.22 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_3CN , 125 MHz): $\delta = 166.3, 165.8, 163.2, 161.6, 160.2$ (2 C), $154.6, 132.0, 131.8, 130.9, 129.9, 128.6, 128.4, 128.2, 128.0, 110.7, 110.1, 109.9, 109.4, 65.5, 63.4, 60.0, 56.5, 55.6$ (2 C), $51.9, 49.1$; **$^{31}\text{P-NMR}$** (CD_3CN , 121 MHz): $\delta = 47.8$ (s), -144.6 (sept., $J_{\text{P,F}} = 707$ Hz); **IR** (Film): $\nu = 2950, 2254, 1619, 1556$,

1481, 1459, 1434 cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{PRu}$ $[\text{M}]^+$: 881.2325, gefunden: 881.2330.

11.2.5.4 *cis-a*-[Ru(L6)(PPh₃)Cl]PF₆ (K6-PF₆)

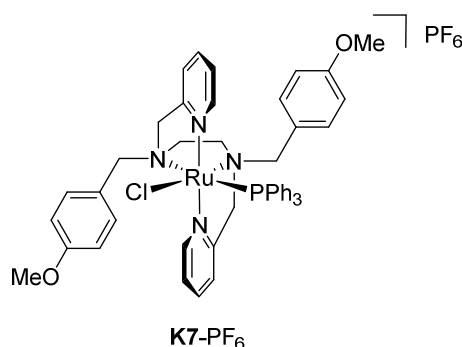


K6-PF₆

Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L6** (25 mg, 0.05 mmol), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (48 mg, 0.05 mmol) in Toluol (1.5 ml) und KPF_6 (11 mg, 0.06 mmol). Der Komplex wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) und anschließender Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (39 mg, 76 %) erhalten.

¹H-NMR (CD_3CN , 500 MHz): δ = 9.08 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 8.83 (d, J = 5.6 Hz, 1 H), 7.83-7.80 (m, 2 H), 7.56-7.09 (m, 25 H), 6.56 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 5.46 (d, J = 14.5 Hz, 1 H), 4.61 (d, J = 13.8 Hz, 1 H), 3.89 (d, J = 15.2 Hz, 1 H), 3.80 (dd, J = 14.5, 4.4 Hz, 1 H), 3.72 (d, J = 13.7 Hz, 1 H), 3.62 (d, J = 15.0 Hz, 1 H), 3.31 (d, J = 13.2 Hz, 1 H), 3.26 (d, J = 13.9 Hz, 1 H), 2.85-2.82 (m, 1 H), 2.55-2.53 (m, 1 H), 2.44-2.36 (m, 1 H), 2.27-2.17 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (CD_3CN , 125 MHz): δ = 162.1, 160.7, 159.9 (2 C), 154.3, 136.6, 135.8, 134.1, 134.0, 133.7, 133.4, 129.6 (2 C), 128.6, 128.2, 128.0, 124.7, 123.0 (2 C), 122.7, 65.4, 63.2, 59.1, 55.6, 52.1, 49.4; **³¹P-NMR** (CD_3CN , 121 MHz): δ = 45.5 (s), -144.6 (sept., $J_{\text{P,F}}$ = 707 Hz); **IR** (Film): ν = 3295, 3056, 2322, 2164, 2139, 2071, 1983, 1910, 1594, 1479, 1432 cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{PRu}$ $[\text{M}]^+$: 889.1334, gefunden: 889.1333.

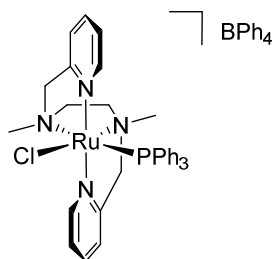
11.2.5.5 *cis-a*-[Ru(L7)(PPh₃)Cl]PF₆ (**K7-PF₆**)



Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L7** (24 mg, 0.05 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (48 mg, 0.05 mmol) in Toluol (1.5 ml) und KPF₆ (11 mg, 0.06 mmol). Der Komplex wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) und anschließender Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (6 mg, 12 %) erhalten. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer konzentrierten Lösung aus **K7-PF₆** in Dichlormethan mit Diethylether und langsamer Kristallisation bei 8 °C erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ = 9.09 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 8.85 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 7.83-7.80 (m, 2 H), 7.56-7.07 (m, 20 H), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.84 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 5.47 (d, *J* = 14.5 Hz, 1 H), 4.58 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H), 3.87 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 3.83 (s, 3 H), 3.81-3.77 (m, 4 H), 3.71 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H), 3.58 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 3.23 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H), 3.20 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H), 2.86-2.83 (m, 1 H), 2.59-2.56 (m, 1 H), 2.36-2.30 (m, 1 H), 2.21-2.17 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 125 MHz): δ = 162.3, 160.9, 160.0 (2 C), 159.7, 154.5, 136.5, 135.6, 133.3, 133.1, 124.7, 122.9, 122.6, 121.8, 113.5, 113.3, 65.4, 63.4, 59.3, 55.9, 54.7, 51.8, 49.2; **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121 MHz): δ = 45.5 (s), -144.6 (sept., *J*_{P,F} = 706 Hz); **IR** (Film): ν = 3376, 2924, 1690, 1513, 1437 cm⁻¹; **HRMS** (ESI): berechnet für C₄₈H₄₉ClN₄O₂PRu [M]⁺: 821.2325, gefunden: 821.2330.

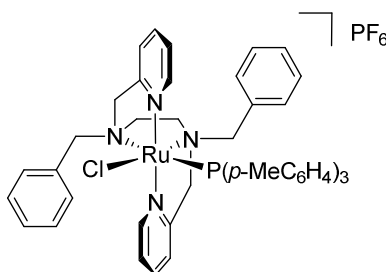
11.2.5.6 *cis-a*-[Ru(L8)(PPh₃)Cl]BPh₄ (K8-BPh₄)

K8-BPh₄

Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L8** (27 mg, 0.10 mmol), RuCl₂(PPh₃)₃ (96 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml) und NaBPh₄ (41 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelb-brauner Feststoff (21 mg, 21 %) erhalten. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung aus **K8-BPh₄** in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ = 8.84 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 8.72 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 7.84-7.79 (m, 2 H), 7.45-7.21 (m, 24 H), 7.04-6.99 (m, 10 H), 6.89-6.83 (m, 5 H), 5.26 (d, *J* = 14.5 Hz, 1 H), 3.97 (dd, *J* = 14.5, 3.8 Hz, 1 H), 3.67 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 3.46 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 2.36 (d, *J* = 1.9 Hz, 3 H), 2.24-2.22 (m, 3 H), 2.03-2.01 (m, 1 H), 1.98 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 165.0, 164.6, 164.2, 163.8, 162.4, 160.9, 160.1 (2C), 155.6, 137.1, 136.3, 132.3, 129.2, 129.0, 128.9, 127.7, 127.4, 125.3, 123.5, 123.3, 122.5, 122.2, 69.9, 68.1, 61.3, 57.5, 48.5, 44.9; ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 121 MHz): δ = 45.1 (s); IR (Film): ν = 3054, 1936, 1723, 1580, 1478, 1432 cm⁻¹; HRMS (ESI): berechnet für C₃₄H₃₇ClN₄PRu [M]⁺: 669.1488, gefunden: 669.1488.

11.2.5.7 *cis-a*-[Ru(L1)(P(*p*-MeC₆H₄)₃)Cl]PF₆ (K9-PF₆)

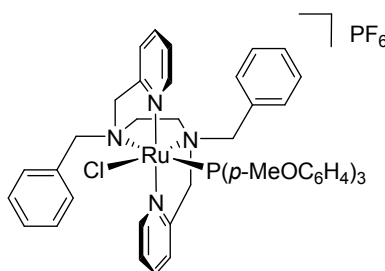
K9-PF₆

Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol), RuCl₂[P(*p*-MeC₆H₄)₃]₃ (109 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml) und KPF₆ (22 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach

Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (77 mg, 76 %) erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ = 9.08 (d, *J* = 6.2 Hz, 1 H), 8.88 (d, *J* = 6.2 Hz, 1 H), 7.81-7.78 (m, 2 H), 7.52-7.05 (m, 24 H), 6.62 (d, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 5.50 (d, *J* = 14.6 Hz, 1 H), 4.63 (d, *J* = 13.7 Hz, 1 H), 3.92 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 3.78 (dd, *J* = 14.7, 4.2 Hz, 1 H), 3.71 (d, *J* = 14.0 Hz, 1 H), 3.54 (d, *J* = 14.7 Hz, 1 H), 3.27-3.24 (m, 2 H), 2.88-2.85 (m, 1 H), 2.60-2.58 (m, 1 H), 2.36-2.33 (m, 10 H), 2.27-2.24 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 125 MHz): δ = 162.2, 160.8, 160.0 (2 C), 154.5, 136.3, 135.5, 132.0, 131.8, 130.8, 129.9, 128.6, 128.4, 128.2, 128.1, 124.7, 122.9, 122.6, 65.4, 63.4, 59.9, 56.5, 52.0, 49.2, 19.9; **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121MHz): δ = 43.4 (s), -144.6 (sept., *J*_{P,F} = 707 Hz); **IR** (Film): ν = 3589, 3059, 3028, 2954, 2911, 2180, 1696, 1599, 1563, 1496, 1474, 1442 cm⁻¹; **HRMS** (ESI): berechnet für C₄₉H₅₁ClN₄PRu [M]⁺: 863.2583, gefunden: 863.2588.

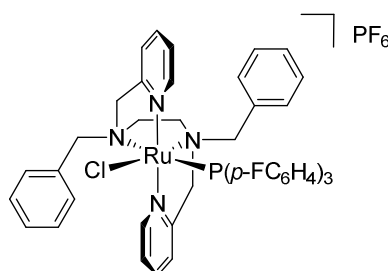
11.2.5.8 *cis-a*-[Ru(L1)(P(*p*-MeOC₆H₄)₃)Cl]PF₆ (K10-PF₆)



K10-PF₆

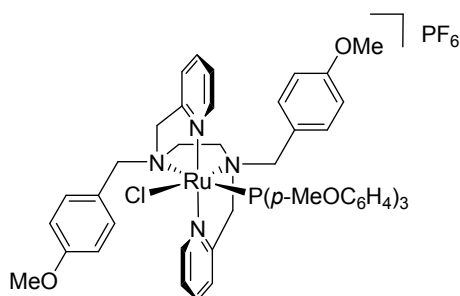
Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol), RuCl₂[P(*p*-MeOC₆H₄)₃]₃ (123 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml) und KPF₆ (22 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (96 mg, 91 %) erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ = 9.07 (d, *J* = 5.6 Hz, 1 H), 8.92 (d, *J* = 5.6 Hz, 1 H), 7.82-7.77 (m, 2 H), 7.52-7.19 (m, 17 H), 7.10-7.26 (m, 2 H), 6.82 (bs, 5 H), 6.71 (d, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 5.48 (d, *J* = 14.7 Hz, 1 H), 4.64 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 3.94 (d, 15.0 Hz, 1 H), 3.82-3.75 (m, 11 H), 3.58 (d, *J* = 14.8 Hz, 1 H), 3.26 (d, *J* = 13.7 Hz, 1 H), 3.25 (d, *J* = 13.7 Hz, 1 H), 2.89-2.85 (m, 1 H), 2.59-2.56 (m, 1 H), 2.38-2.32 (m, 1 H), 2.26-2.23 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (CD₃CN, 125 MHz): δ = 162.2, 160.9, 160.0 (2 C), 154.6, 136.3, 135.5, 132.0, 131.8, 130.8, 129.9, 128.6, 128.4, 128.2, 128.0, 124.7, 122.9, 122.8, 122.5, 65.4, 63.4, 59.9, 56.5, 54.8, 52.0, 49.2; **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121MHz): δ = 41.7 (s), -144.6 (sept., *J*_{P,F} = 707 Hz); **IR** (Film): ν = 3320, 2950, 2837, 1592, 1568, 1496, 1456, 1441 cm⁻¹; **HRMS** (ESI): berechnet für C₄₉H₅₁ClN₄O₃PRu [M]⁺: 911.2431, gefunden: 911.2436.

11.2.5.9 *cis-a*-[Ru(L1)(P(*p*-FC₆H₄)₃)Cl]PF₆ (K11-PF₆)K11-PF₆

Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (42 mg, 0.10 mmol), RuCl₂[P(*p*-FC₆H₄)₃]₃ (112 mg, 0.10 mmol) in Toluol (3 ml) und KPF₆ (22 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (51 mg, 51 %) erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ = 8.99 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 8.82 (d, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 7.84-7.79 (m, 2 H), 7.55-7.05 (m, 24 H), 6.74 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 5.48 (d, *J* = 14.7 Hz, 1 H), 4.62 (d, *J* = 13.8 Hz, 1 H), 3.89 (d, *J* = 15.2 Hz, 1 H), 3.81 (dd, *J* = 14.8, 4.4 Hz, 1 H), 3.73 (d, *J* = 14.0 Hz, 1 H), 3.67 (d, *J* = 15.2 Hz, 1 H), 3.34 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 3.25 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 2.93-2.86 (m, 1 H), 2.63-2.58 (m, 1 H), 2.44-2.38 (m, 1H), 2.29-2.26 (m, 1 H); ¹³C-NMR (CD₃CN, 125 MHz): δ = 162.3, 160.9, 159.9 (2 C), 154.4, 136.9, 136.1, 132.2, 131.9, 130.8, 129.9, 128.9, 128.7, 128.4, 128.3, 125.1, 123.5, 123.3, 123.1, 65.9, 63.7, 60.5, 56.8, 52.2, 49.6; ³¹P-NMR (CD₃CN, 121MHz): δ = 45.0 (s), -144.6 (sept., *J*_{P,F} = 707 Hz); IR (Film): ν = 3647, 3080, 2955, 2166, 1587, 1495, 1455, 1438, 1424 cm⁻¹; HRMS (ESD): berechnet für C₄₆H₄₂ClF₃N₄PRu [M]⁺: 875.1831, gefunden: 875.1835.

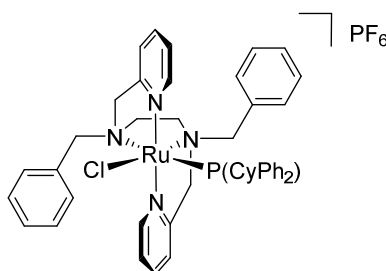
11.2.5.10 *cis-a*-[Ru(L7)(P(*p*-MeOC₆H₄)₃)Cl]PF₆ (K12-PF₆)K12-PF₆

Entsprechend **AAV VI** mit Ligand (24 mg, 0.05 mmol), RuCl₂[P(*p*-MeOC₆H₄)₃]₃ (61 mg, 0.05 mmol) in Toluol (3 ml) und KPF₆ (22 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1 bis Ethylacetat) und anschließender

Umkristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch als gelber Feststoff (6 mg, 11 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 500 MHz): $\delta = 9.07$ (d, 1 H, $J = 5.6$ Hz), 8.92 (d, 1 H, $J = 6.3$ Hz), 7.81-7.77 (m, 2 H), 7.51 (d, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.41 (d, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.23-7.20 (m, 4 H), 7.10-7.07 (m, 1 H), 6.98-6.96 (m, 2 H), 6.88-6.76 (m, 7 H), 6.63-6.62 (m, 2 H), 5.45 (d, 1 H, $J = 14.6$ Hz), 4.58 (d, 1 H, $J = 13.9$ Hz), 3.91-3.76 (m, 17 H), 3.69 (d, 1 H, $J = 13.9$ Hz), 3.57 (d, 1 H, $J = 15.1$ Hz), 3.21 (d, 1 H, $J = 13.9$ Hz), 3.19 (d, 1 H, $J = 13.9$ Hz), 2.85-2.81 (m, 1 H), 2.56-2.53 (m, 1 H), 2.33-2.16 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_3CN , 125 MHz): $\delta = 162.3$, 160.9, 159.7, 159.7, 154.6, 136.2, 135.5, 133.3, 133.1, 124.7, 122.8, 122.7, 122.4, 121.9, 113.5, 113.3, 65.6, 63.4, 55.8, 54.8, 54.7, 51.9, 49.0; **$^{31}\text{P-NMR}$** (CD_3CN , 121 MHz): $\delta = 41.7$ (s), -144.6 (sept., $J_{\text{P,F}} = 707$ Hz); **IR** (Film): $\nu = 2958$, 2836, 2285, 2051, 1594, 1567, 1512, 1499, 1461, 1441 cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{55}\text{ClN}_4\text{O}_5\text{PRu}$ $[\text{M}]^+$: 971.2642, gefunden: 971.2647.

11.2.5.11 *cis-a*-[Ru(L1)(PPh₂Cy)Cl]PF₆ (K13-PF₆)



K13-PF₆

Entsprechend **AAV VI** mit Ligand **L1** (21 mg, 0.05 mmol), $\text{RuCl}_2(\text{PCyPh}_2)_3$ (49 mg, 0.05 mmol) in Toluol (3 ml) und KPF_6 (22 mg, 0.12 mmol). Der Komplex wurde nach Umkristallisation aus einem Dichlormethan/Diethylether Gemisch als grüner Feststoff (23 mg, 46 %) erhalten.

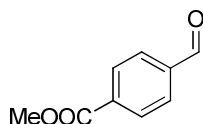
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 9.63$ (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H), 8.80 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H), 7.91-6.86 (m, 29 H), 6.36 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 5.67 (d, $J = 14.5$ Hz, 1 H), 5.00 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 4.14 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H), 3.62 (dd, $J = 14.5$, 4.4 Hz, 1 H), 3.40 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H), 3.35 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 3.15 (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 2.95 (d, $J = 13.9$ Hz, 2 H), 2.60 (d, $J = 11.3$ Hz, 1 H), 2.22-2.10 (m, 2 H), 1.90-1.88 (m, 1 H), 1.67-1.47 (m, 8 H), 1.06-0.95 (m, 2 H), 0.90-0.86 (m, 3 H), 0.45-0.37 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 163.0$, 161.9, 159.8, 159.7, 155.2, 137.0, 136.9, 134.3, 134.3, 132.6, 132.2, 131.0, 131.0, 130.7, 129.7,

129.6, 129.5, 129.4, 129.3, 129.1, 129.0, 127.6, 127.5, 124.9, 123.6, 123.4, 123.3, 66.1, 65.7, 64.5, 60.8, 57.0, 50.0, 38.5, 29.5, 29.4, 27.9, 27.8, 27.4, 27.3, 26.4; $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz): $\delta = 39.9$ (s), -144.9 (sept., $J_{\text{P,F}} = 707$ Hz); **IR** (Film): $\nu = 3346, 3056, 2913, 2851, 1606, 1453, 1434$ cm^{-1} ; **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{ClN}_4\text{PRu}$ $[\text{M}]^+$: 827.2583, gefunden: 827.2587.

12 Ruthenium-katalysierte Alkylierung von Aminen mit Alkoholen

12.1 Synthese von 2-Methyl-1-[4-(hydroxymethyl)phenyl]propan-1-ol (105)

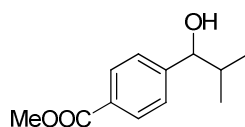
12.1.1 4-Formylbenzoesäuremethylester^[116]



Entsprechend der Vorschrift von Meyer *et al.* wurde DBU (2.1 ml, 13.8 mmol) zu einer Suspension aus 4-Formylbenzoesäure (1.9 g, 12.5 mmol) in Acetonitril (40 ml) zugetropft. Nachdem alles gelöst war, wurde Methyljodid (860 μl , 13.8 mmol) zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (10 ml) und Wasser (10 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als gelber Feststoff (1.8 g, 88 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 10.11$ (s, 1 H), 8.20 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.96 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 3.97 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 191.7, 166.1, 139.1, 135.1, 130.2, 129.5, 52.6$; **IR** (Film): $\nu = 2953, 2255, 1723, 1706, 1646, 1578, 1504, 1437$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 164 (60), 133 (100), 105 (35), 77 (35), 51 (28).

12.1.2 4-(1-Hydroxy-2-methyl-propyl)benzoesäuremethylester

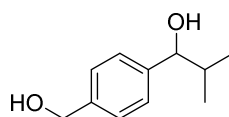


$i\text{PrMgCl}$ (2.40 ml, 4.8 mmol) wurde bei -78 °C zu einer Lösung aus 4-Formylbenzoesäuremethylester (771 mg, 4.8 mmol) in THF (30) zugetropft. Es wurde 2 h bei -78 °C und

anschließend 1 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter wässriger NaHSO₄-Lösung (10 ml) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und mit Ethylacetat (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt als leicht gelbes Öl (241 mg, 34 %) erhalten.

$R_f = 0.60$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.00$ (d, 2 H, $J = 8.3$ Hz), 7.38 (d, 2 H, $J = 8.3$ Hz), 4.46 (d, 1 H, $J = 6.4$ Hz), 3.91 (s, 3 H), 2.01 (bs, 1 H), 1.96 (sept, 1 H, $J = 6.7$ Hz), 0.96 (d, 3 H, $J = 6.9$ Hz), 0.83 (d, 3 H, $J = 6.8$ Hz); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): $\delta = 167.0, 148.8, 129.5, 126.5, 79.3, 52.1, 35.3, 18.9, 17.8$; **IR** (Film): $\nu = 3441, 2959, 2873, 2361, 1936, 1721, 1707, 1610, 1576, 1507, 1467, 1436, 1416$ cm⁻¹; **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₂H₁₆O₃ [M]⁺: 208.1099, gefunden: 208.1099.

12.1.3 2-Methyl-1-[4-(hydroxymethyl)phenyl]propan-1-ol (105)



105

Eine Lösung aus 4-(1-Hydroxy-2-methyl-propyl)benzoesäuremethylester (371 mg, 1.78 mmol) in THF (10 ml) wurde bei 0 °C zu einer Suspension aus LiAlH₄ (67 mg, 1.78 mmol) in THF (20 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und anschließend mit wässriger KOH-Lösung (5 ml, 2 N) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als farbloser Feststoff (248 mg, 77 %) erhalten.

$R_f = 0.38$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.36- 7.29$ (m, 4 H), 4.69 (s, 2 H), 4.38 (d, 2 H, $J = 6.8$ Hz), 1.96 (sept, 1 H, $J = 6.8$ Hz), 1.75 (bs, 1 H), 1.72 (bs, 1 H), 0.70 (d, 3 H, $J = 6.7$ Hz), 0.80 (d, 3 H, $J = 6.9$ Hz); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): $\delta = 143.1, 140.0, 126.9, 126.8, 79.8, 65.2, 35.3, 19.0, 18.2$; **IR** (Film): $\nu = 3263, 2964, 2928, 2874, 1921, 1683, 1609, 1514, 1468, 1420$ cm⁻¹; **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₁H₁₆O₂: 179.1067, gefunden: 179.1072.

12.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Optimierungsreaktionen (AAV VII)

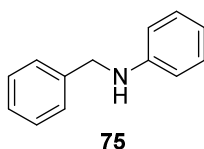
KtAmylat (14 μ l, 0.025 mmol, 1.7 M in Toluol) wurde zu einer Suspension des entsprechenden Ruthenium-Komplexes (0.005 mmol) in Toluol (0.25 ml) zugetropft und die erhaltene Lösung wurde gerührt bis eine tiefrote Färbung auftrat. Anschließend wurden Benzylalkohol (31 μ l, 0.30 mmol) und Anilin (23 μ l, 0.25 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde *n*-Dodecan (29 ml, 0.13 mmol) zugegeben und ein Aliquot des Reaktionsgemisches entnommen, über Kieselgel filtriert und mittels Gaschromatographie analysiert.

12.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für *N*-Alkylierungsreaktionen (AAV VIII)

KtAmylat (29 μ l, 0.05 mmol, 1.7 M in Toluol) wurde zu einer Suspension aus **K3**-PF₆ (9.8 mg, 0.01 mmol) in Toluol (0.5 ml) zugetropft und die erhaltene Lösung wurde gerührt bis eine tiefrote Färbung auftrat. Anschließend wurden der entsprechende Alkohol (0.60 mmol) und das entsprechende Anilin-Derivat (0.50 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die entsprechenden Produkte wurden nach Säulenchromatographie erhalten.

12.3.1 Alkylierung von Anilin mit verschiedenen Alkoholen

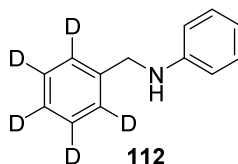
12.3.1.1 *N*-Benzylanilin (75)^[97b]



Entsprechend **AAV VIII** mit Benzylalkohol (62 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (80 mg, 88 %) erhalten.

R_f = 0.56 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.29-7.15 (m, 5 H), 7.11-7.04 (m, 2 H), 6.65-6.59 (m, 1 H), 6.54-6.51 (m, 2 H), 4.22 (s, 2 H), 3.90 (bs, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 147.1, 138.4, 128.2, 127.6, 126.4, 126.2, 116.5, 111.8, 47.2; IR (Film): ν = 3417, 3052, 3025, 2840, 2177, 1957, 1699, 1599, 1504, 1471, 1452, 1429 cm⁻¹; MS (EI, 70eV): m/z (%) = 183 (80, M⁺), 106 (20), 91(100), 77 (24), 65 (24), 51(13).

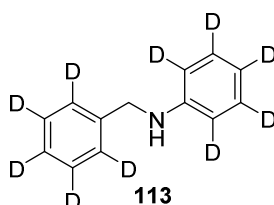
12.3.1.2 *N*-(d₅-Benzyl)anilin (112)



Entsprechend **AAV VIII** mit *Kt*Amylat (15 μ l, 0.025 mmol) **K3**-PF₆ (4.8 mg, 0.005 mmol), d₅-Benzylalkohol (31 μ l, 0.30 mmol) und Anilin (23 μ l, 0.50 mmol) in Toluol (0.25 ml). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff (48 mg, 99 %) erhalten.

R_f = 0.56 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.14-7.11 (m, 2 H), 6.68-6.65 (m, 1 H), 6.62-6.60 (m, 2 H), 4.32 (s, 2 H), 4.14 (bs, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 148.7, 140.0, 129.5, 128.4 (t, $J_{C,D}$ = 24.1 Hz), 127.4 (t, $J_{C,D}$ = 24.1 Hz), 127.0 (t, $J_{C,D}$ = 25.1 Hz), 111.7, 113.2, 48.4; IR (Film): ν = 3417, 3051, 3021, 2274, 1922, 1769, 1697, 1601, 1504, 1472, 1431 cm⁻¹; GC/MS (EI, 70eV): m/z (%) = 188 (80), 106 (17), 96 (100), 77 (22), 68 (9), 51 (11); HRMS (ESI): berechnet für C₁₃H₈D₅N [M]⁺: 188.1362, gefunden: 188.1362.

12.3.1.3 *N*-(d₅-Benzyl)-(d₅-anilin) (113)

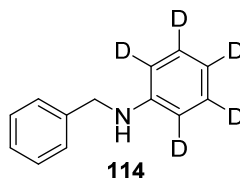


Entsprechend **AAV VIII** mit *Kt*Amylat (15 μ l, 0.025 mmol) **K3**-PF₆ (4.8 mg, 0.005 mmol), d₅-Benzylalkohol (31 μ l, 0.30 mmol) und d₅-Anilin (23 μ l, 0.50 mmol) in Toluol (0.25 ml). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff (43 mg, 90 %) erhalten.

R_f = 0.56 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 4.32 (s, 2 H), 4.14 (bs, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 148.6, 140.0, 129.0 (t, $J_{C,D}$ = 24.1 Hz), 128.4 (t, $J_{C,D}$ = 24.1 Hz), .4 (t, $J_{C,D}$ = 24.1 Hz), 127.4 (t, $J_{C,D}$ = 24.1 Hz), 127.0 (t, $J_{C,D}$ = 25.1 Hz), 117.2 (t, $J_{C,D}$ = 25.1 Hz), 112.8 (t, $J_{C,D}$ = 24.1 Hz), 48.8; IR (Film): ν = 3417, 2851, 2272, 1715,

1570, 1468, 1400 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 193 (80), 111 (17), 96 (100), 82 (19), 69 (9), 54 (13); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_3\text{D}_{10}\text{N}$ $[\text{M}]^+$: 193.1676, gefunden: 193.1681.

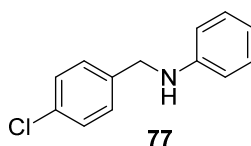
12.3.1.4 *N*-Benzyl-(d_5 -anilin) (114)



Entsprechend **AAV VIII** mit *Kt*Amylat (15 μl , 0.025 mmol) **K3**- PF_6 (4.8 mg, 0.005 mmol), Benzylalkohol (31 μl , 0.30 mmol) und d_5 -Anilin (23 μl , 0.50 mmol) in Toluol (0.25 ml). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als leicht gelbes Öl (43 mg, 91 %) erhalten.

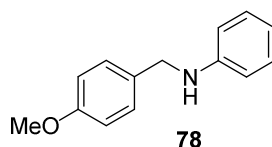
R_f = 0.56 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.37-7.31 (m, 5 H), 7.26-7.24 (m, 1 H), 4.31 (s, 2 H), 4.13 (bs, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 148.6, 140.2, 129.0 (t, $J_{\text{C,D}}$ = 24.1 Hz), 128.9, 127.8, 127.5, 117.2 (t, $J_{\text{C,D}}$ = 24.1 Hz), 112.8 (t, $J_{\text{C,D}}$ = 24.1 Hz), 48.5; **IR** (Film): ν = 3419, 3062, 3029, 2851, 2270, 1716, 1572, 1476, 1454 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 188 (56), 111 (17), 91 (100), 82 (19), 65 (17), 54 (11); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{D}_5\text{N}$ $[\text{M}]^+$: 188.1362, gefunden: 188.1361.

12.3.1.5 *N*-(4-Chlorbenzyl)anilin (77)^[97b]



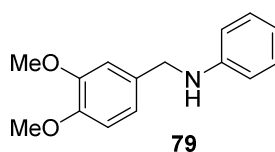
Entsprechend **AAV VIII** mit 4-Chlorbenzylalkohol (86 mg, 0.60 mmol) und Anilin (46 μl , 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als leicht braunes Öl (99 mg, 91 %) erhalten.

R_f = 0.55 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.30 (s, 4 H), 7.20-7.14 (m, 2 H), 6.75-6.70 (m, 1 H), 6.62-6.59 (m, 2H), 4.31 (s, 2 H), 4.08 (bs, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 147.8, 138.0, 132.9, 129.3, 128.7, 128.7, 117.8, 112.9, 47.6; **IR** (Film): ν = 3417, 3051, 3022, 2848, 1715, 1602, 1505, 1490, 1431, 1408 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 217 (63, M^+), 182 (11), 125 (100), 106 (9), 89 (17), 77 (17), 65 (7), 51 (9).

12.3.1.6 N-(4-Methoxybenzyl)anilin (78)^[97b]

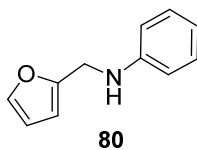
Entsprechend **AAV VIII** mit 4-Methoxybenzylalkohol (77 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (94 mg, 86 %) erhalten.

R_f = 0.53 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.31-7.27 (m, 2 H), 7.21-7.14 (m, 2 H), 6.90-6.85 (m, 2 H), 6.74-6.68 (m, 1 H), 6.65-6.61 (m, 2 H), 4.25 (s, 2 H), 3.97 (bs, 1H), 3.80 (s, 3 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 158.9, 148.2, 131.4, 129.2, 128.9, 117.5, 114.0, 112.8, 55.3, 47.8; **IR** (Film): ν = 3415, 3050, 2932, 2835, 1603, 1508, 1464, 1430 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 213 (19, M^+), 121 (100), 77 (19), 65 (7), 51 (7).

12.3.1.7 N-(3,4-Dimethoxybenzyl)anilin (79)^[117]

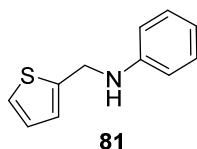
Entsprechend **AAV VIII** mit 3,4-Dimethoxybenzylalkohol (86 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (94 mg, 77 %) erhalten.

R_f = 0.38 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.20-7.14 (m, 2 H), 6.92-6.90 (m, 2 H), 6.84-6.81 (m, 1 H), 6.74-6.69 (m, 1H), 6.66-6.63 (m, 2 H), 4.25 (s, 2 H), 3.94 (bs 1 H), 3.87 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 149.1, 148.2, 148.2, 131.9, 129.3, 119.7, 117.6, 112.9, 111.2, 110.8, 55.9, 55.9, 48.3; **IR** (Film): ν = 3403, 2835, 2342, 2193, 2042, 1962, 1603, 1511, 1463 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 243 (19, M^+), 151 (100), 107 (9), 77 (11), 65 (9), 51 (5).

12.3.1.8 N-(Furan-2-ylmethyl)anilin (80)^[118]

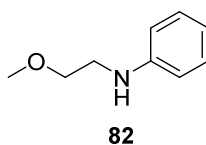
Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (79 mg, 91 %) erhalten.

R_f = 0.55 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.37-7.36 (m, 1H), 7.21-7.16 (m, 2 H), 6.77-6.71 (m, 1 H), 6.69-6.66 (m, 2H), 6.33-6.31 (m, 1 H), 6.24-6.23 (m, 1 H), 4.32 (s, 2 H), 4.01 (bs, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 152.7, 147.6, 141.9, 129.2, 118.3, 113.1, 110.3, 107.0, 41.4; **IR** (Film): ν = 3411, 3052, 3022, 2921, 1925, 1722, 1601, 1503, 1460, 1432 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 173 (44, M^+), 81 (100), 77 (15), 65 (9), 53 (28).

12.3.1.9 N-(Thiophen-2-ylmethyl)anilin (81)^[118]

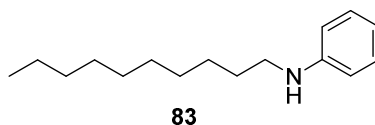
Entsprechend **AAV VIII** mit Thiophenmethanol (58 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (45 mg, 48 %) erhalten.

R_f = 0.49 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.21-7.15 (m, 3 H), 7.01-7.00 (m, 1 H), 9.97-6.94 (m, 1 H), 6.77-6.71 (m, 1 H), 6.69-6.65 (m, 2 H), 4.50 (s, 2 H), 4.05 (bs, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 147.6, 142.9, 129.3, 126.9, 125.1, 124.6, 118.1, 113.2, 43.5; **IR** (Film): ν = 3413, 3052, 2842, 1601, 1503, 1429 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 189 (43, M^+), 97 (100), 77 (21), 51 (13).

12.3.1.10 N-(2-Methoxyethyl)anilin (82)^[119]

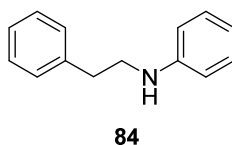
Entsprechend **AAV VIII** mit 2-Methoxyethanol (47 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (67 mg, 88 %) erhalten.

R_f = 0.21 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.21-7.15 (m, 2 H), 6.74-6.69 (m, 1 H), 6.66-6.63 (m, 2 H), 3.61 (t, J = 5.2 Hz, 2 H), 3.39 (s, 3 H), 3.29 (t, J = 5.2 Hz, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 148.2, 129.3, 117.6, 113.1, 71.1, 58.8, 43.5; **IR** (Film): ν = 3398, 3052, 3022, 2981, 2926, 2888, 2831, 2361, 1921, 1601, 1505, 1458, 1434 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 151 (19, M⁺), 106 (100), 77 (22), 65 (6), 51 (9).

12.3.1.11 N-Decylanilin (83)^[120]

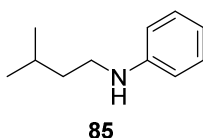
Entsprechend **AAV VIII** mit 1-Decanol (115 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als leicht braunes Öl (100 mg, 85 %) erhalten.

R_f = 0.46 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.20-7.14 (m, 2 H), 6.71-6.67 (m, 1 H), 6.62-6.60 (m, 2 H), 3.10 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 1.66-1.57 (m, 2 H), 1.41-1.26 (m, 14 H), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 148.6, 129.2, 117.1, 112.7, 44.0, 31.9, 29.6 (2 C), 29.5, 29.3, 27.2, 22.7, 14.1; **IR** (Film): ν = 3418, 3053, 2923, 2853, 2365, 1943, 1730, 1603, 1506, 1466, 1431 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 233 (17, M⁺), 106 (100), 93 (4), 77 (7), 65 (2), 55 (2).

12.3.1.12 N-Phenethylanilin (84)^[97a]

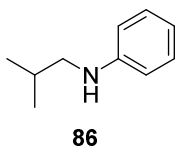
Entsprechend **AAV VIII** mit 2-Phenylethanol (72 μl , 0.60 mmol) und Anilin (46 μl , 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (63 mg, 64 %) erhalten.

$R_f = 0.52$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.35\text{-}7.14$ (m, 2 H), 7.26- 7.14 (m, 5 H), 6.73-6-68 (m, 1 H), 6.63-6.60 (m, 2 H), 3.66 (bs, 1 H), 3.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.0, 139.3, 129.3, 128.8, 128.6, 126.4, 117.5, 113.0, 45.0, 35.5$; **IR** (Film): $\nu = 3408, 3054, 3026, 2925, 2364, 1730, 1602, 1506, 1476, 1454, 1432$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 197 (6, M^+), 106 (100), 91 (11), 77 (28), 65 (9), 51 (13).

12.3.1.13 N-Isopentylanilin (85)^[121]

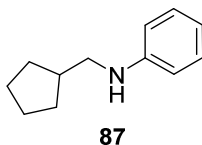
Entsprechend **AAV VIII** mit 3-Methyl-1-butanol (65 μl , 0.60 mmol) und Anilin (46 μl , 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit (64 mg, 79 %) erhalten.

$R_f = 0.65$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.20\text{-}7.14$ (m, 2 H), 6.71-6.66 (m, 1 H), 6.62-6.59 (m, 2 H), 3.55 (bs, 1 H), 3.11 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.78-1.65 (m, 1 H), 1.51 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 0.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.6, 129.2, 117.1, 112.6, 42.1, 38.6, 26.0, 22.6$; **IR** (Film): $\nu = 2957, 2871, 2552, 1603, 1506, 1478, 1431$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 163 (17, M^+), 106 (100), 93 (6), 77 (15), 65 (6), 51 (6).

12.3.1.14 N-Isobutylanilin (86)^[122]

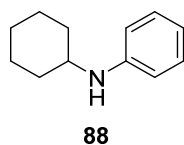
Entsprechend **AAV VIII** mit 2-Methyl-1-propanol (56 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als leicht braune Flüssigkeit (36 mg, 49 %) erhalten.

$R_f = 0.55$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.17\text{-}7.14$ (m, 2 H), 6.70-6.65 (m, 1 H), 6.62-6.58 (m, 2 H), 3.72 (bs, 1 H), 2.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 1.97-1.80 (m, 1 H), 0.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 6 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.5, 129.12, 117.0, 112.7, 51.9, 28.0, 20.5$; **IR** (Film): $\nu = 3421, 3053, 2657, 2869, 2253, 1603, 1507, 1471, 1431$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 149 (14), 106 (100), 77 (21), 51 (9).

12.3.1.15 N-(Cyclopentylmethyl)anilin (87)^[122]

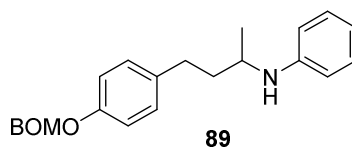
Entsprechend **AAV VIII** mit Cyclopentanmethanol (65 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit (62 mg, 71 %) erhalten.

$R_f = 0.70$ (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.20\text{-}7.14$ (m, 2 H), 6.701-6.65 (m, 1 H), 6.62-6.59 (m, 2 H), 3.67 (bs, 1 H), 3.02 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.24-2.05 (m, 1 H), 1.87-1.76 (m, 2 H), 1.69-1.51 (m, 4 H), 1.32-1.20 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.6, 129.2, 117.0, 112.7, 49.5, 39.5, 30.7, 25.3$; **IR** (Film): $\nu = 3575, 3413, 3051, 3021, 2947, 2864, 1721, 1602, 1505, 1470, 1451$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 175 (12, M^+), 106 (100), 93 (2), 77 (12), 65 (3), 51 (4).

12.3.1.16 N-Cyclohexylanilin (88)^[97b]

Entsprechend **AAV VIII** mit Cyclohexanol (63 μ l, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol) bei 150 °C. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (61 mg, 69 %) erhalten.

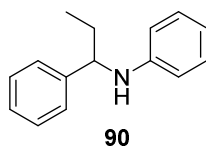
R_f = 0.74 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.18-7.12 (m, 2 H), 6.69-6.63 (m, 1 H), 6-6.1-6.57 (m, 2 H), 3.49 (bs, 1 H), 3.30-3.20 (m, 1 H), 2.08-2.03 (m, 2 H), 1.81-1.72 (m, 2 H), 1.69-1.59 (m, 2 H), 1.44-1.08 (m, 4 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): δ = 147.4, 129.3, 116.8, 113.2, 51.7, 33.5, 26.0, 25.1; **IR** (Film): ν = 3401, 3051, 3020, 2926, 2852, 2253, 1600, 1503, 1450, 1433 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 175 (32, M⁺), 146 (6), 132 (100), 118 (23), 106 (9), 93 (11), 77 (13), 65 (6), 51 (7).

12.3.1.17 N-{4-[4-[(Benzyloxy)methoxy]phenyl]butan-2-yl}anilin (89)

Entsprechend **AAV VIII** mit 4-{4-[(Benzyloxy)methoxy]phenyl}butan-2-ol (172 mg, 0.60 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol) bei 150 °C. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (18 mg, 10 %) erhalten.

R_f = 0.40 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.35-7.27 (m, 5 H), 7.19-7.08 (m, 4 H), 7.03-6.98 (m, 2 H), 6.69-6.63 (m, 1 H), 6.55-6.51 (m, 2 H), 5.27 (s, 2 H), 4.72 (s, 2 H), 3.53-3.42 (m, 1 H), 2.67 (dd, J = 7.8 Hz, 2 H), 1.91-1.67 (m, 2 H), 1.21 (d, J = 6.3 Hz, 3 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): δ = 155.6, 147.5, 137.3, 135.4, 129.4, 129.3, 128.4, 128.2, 127.8, 116.9, 116.3, 113.2, 92.5, 69.9, 47.9, 39.0, 31.6, 20.8; **IR** (Film): ν = 3401, 3032, 2926, 2362, 2245, 1964, 1601, 1508, 1455, 1428 cm⁻¹; **MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 361 (13, M⁺), 238 (5), 147 (7), 120 (100), 91 (80), 77 (10), 65 (9); **HRMS** (ESI): m/z = berechnet für C₂₄H₂₈NO₂ [M+H]⁺: 362.2120, gefunden: 362.2115.

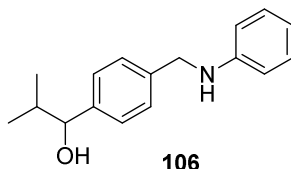
12.3.1.18 *N*-(1-Phenylpropyl)anilin (**90**)^[123]



Entsprechend **AAV VIII** mit *Kt*Amylat (37 μ l, 0.025 mmol), **K3**-PF₆ (12.1 mg, 0.013 mmol), 1-Phenyl-1-propanol (41 μ l, 0.30 mmol) und Anilin (23 μ l, 0.25 mmol) in Toluol (0.25 ml) bei 150 °C. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als leicht gelbes Öl (25 mg, 48 %) erhalten.

R_f = 0.67 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.35-7.28 (m, 4 H), 7.24-7.18 (m, 1 H), 7.12-7.04 (m, 2 H), 6.65-6.59 (m, 1 H), 6.53-6.49 (m, 2 H), 4.22 (t, J = 6.8 Hz, 1 H), 4.07 (bs, 1 H), 1.90-1.75 (m, 1 H), 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 147.5, 143.9, 129.1, 128.5, 126.9, 126.5, 117.1, 113.2, 59.7, 31.7, 29.7, 10.8; **IR** (Film): ν = 3412, 3052, 3024, 2963, 2928, 2873, 2360, 1601, 1504, 1452, 1427 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 211 (24, M⁺), 182 (100), 91 (10), 77(7), 51 (1).

12.3.1.19 2-Methyl-1-{4-[(phenylamino)methyl]phenyl}propan-1-ol (**106**)

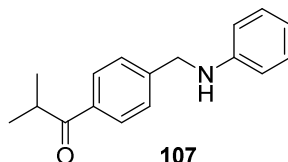


Entsprechend **AAV VIII** mit *Kt*Amylat (15 μ l, 0.025 mmol), **K3**-PF₆ (4.8 mg, 0.013 mmol), 2-Methyl-1-[4-(hydroxymethyl)phenyl]propan-1-ol (45 mg, 0.25 mmol) und Anilin (46 μ l, 0.50 mmol) in Toluol (0.25 ml). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurden die Produkte **106** als farbloser Feststoff (49 mg, 76 %) und **107** als gelbes Öl (13 mg, 20 %) erhalten.

R_f = 0.36 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.34-7.24 (m, 4 H), 7.16-7.13 (m, 2 H), 6.73-6.68 (m, 1 H), 6.64-6.60 (m, 2 H), 4.34 (d, J = 6.9 Hz, 1 H), 4.30 (s, 2 H), 2.02-1.86 (m, 1 H), 0.99 (d, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.79 (d, J = 6.8 Hz, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 148.1, 142.7, 138.6, 129.3, 127.4, 126.9, 117.6, 112.9, 79.8, 48.1, 35.3, 19.1, 18.3; **IR** (Film): ν = 3417, 3051, 3021, 2959, 2871, 2363, 1916, 1602, 1505, 1469, 1422 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 255 (80, M⁺), 212 (75), 182 (9), 163 (8), 145 (21),

119 (39), 106 (36), 91 (100), 77 (69), 65 (16), 51 (14); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₇H₂₁NO [M+H]⁺: 256.1701, gefunden: 256.1696.

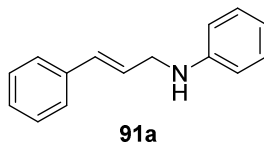
12.3.1.20 2-Methyl-1-{4-[(phenylamino)methyl]phenyl}propan-1-on (107)



R_f = 0.56 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.94-7.92 (m, 2 H), 7.47-7.45 (m, 2 H), 7.20-7.14 (m, 2 H), 6.75-6.70 (m, 1 H), 6.63-6.60 (m, 2 H), 4.41 (s, 2 H), 4.20 (bs, 1 H), 3.54 (sept, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 1.21 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): δ = 203.1, 146.7, 143.8, 134.2, 128.3, 127.7, 126.3, 116.9, 111.9, 46.9, 34.3, 18.1; **IR** (Film): ν = 3404, 3052, 2970, 2931, 2872, 2361, 1674, 1601, 1571, 1505, 1466, 1414 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 253 (61, M⁺), 210 (100), 182 (23), 133 (44), 118 (51), 105 (31), 89 (73), 77 (56), 65 (13), 51 (18); **HRMS** (ESI): berechnet für C₁₇H₁₉NO [M+H]⁺: 254.1545, gefunden: 254.1539.

12.3.2 Alkylierung von Anilin mit Allylalkoholen

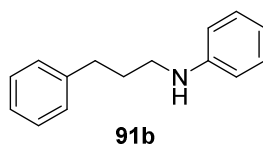
12.3.2.1 *N*-(3-Phenyl-2-propenyl)anilin (91a)^[124]



Entsprechend **AAV VIII** mit 3-Phenyl-2-propen-1-ol (77 μl, 0.60 mmol) und Anilin (46 μl, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurden die Produkte **91a** (11 mg, 10 %) und **91b** (5 mg, 5 %) als braune Öle erhalten.

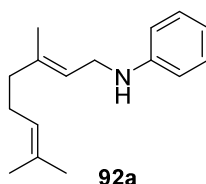
R_f = 0.36 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.40-7.16 (m, 7 H), 6.76-6.60 (m, 4 H), 6.38-6.29 (m, 1 H), 3.94 (d, *J* = 5.7 Hz, 2 H), 3.78 (bs, 1 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): δ = 148.0, 136.9, 131.6, 129.3, 128.6, 127.6, 127.0, 126.3, 117.7, 113.1, 46.3; **IR** (Film): ν = 3414, 3052, 3023, 2833, 2359, 1601, 1504, 1448, 1430 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 206 (100), 128 (9), 115 (9), 103 (6), 77 (37), 51 (16).

12.3.2.2 *N*-(3-Phenyl-2-propyl)anilin (**91b**)^[49]



$R_f = 0.44$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.38\text{--}7.12$ (m, 7 H), 6.75–6.55 (m, 3 H), 3.73 (bs, 1 H), 3.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.73 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 1.94 (quin, $J = 7.2$ Hz, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.4, 141.8, 129.2, 128.4, 128.4, 125.9, 117.2, 112.7, 43.4, 33.4, 31.1$; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 211 (21, M^+), 106 (100), 91 (12), 77 (18), 65 (6), 51 (6).

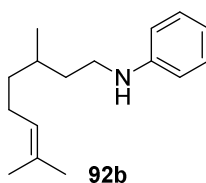
12.3.2.3 (*E*)-*N*-(3,7-Dimethylocta-2,6-dienyl)anilin (**92a**)^[124]



Entsprechend **AAV VIII** mit (*E*)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-1-ol (104 μl , 0.60 mmol) und Anilin (46 μl , 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurden die Produkte **92a** (31 mg, 27 %) und **92b** (17 mg, 13 %) als braune Öle erhalten.

$R_f = 0.64$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.25\text{--}7.14$ (m, 2 H), 6.73–6.68 (m, 1 H), 6.63–6.59 (m, 2 H), 5.36–5.31 (m, 1 H), 5.11–5.07 (m, 1 H), 3.70 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 3.62 (bs, 1 H), 2.12–2.00 (m, 4 H), 1.70 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 1.61 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.4, 139.1, 131.7, 129.2, 123.9, 121.5, 117.3, 112.9, 42.0, 39.5, 27.1, 25.7, 17.7, 16.4$; **IR** (Film): $\nu = 3408, 3051, 3020, 2966, 2915, 2854, 2369, 1671, 1603, 1505, 1430$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 229 (41, M^+), 214 (3), 172 (6), 160 (12), 146 (20), 104 (28), 93 (100), 77 (31), 69 (44).

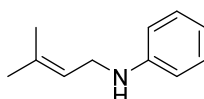
12.3.2.4 *N*-(3,7-Dimethyloct-6-enyl)anilin (**92b**)^[49]



$R_f = 0.64$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.20\text{--}7.14$ (m, 2 H), 6.72–6.65 (m, 1 H), 6.63–6.58 (m, 2 H), 5.14–5.06 (m, 1 H), 3.62 (bs, 1 H), 3.24–3.04 (m,

3 H), 2.12-1.94 (m, 2 H), 1.75 (d, $J = 1.1$ Hz, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 1.49-1.15 (m, 4 H), 0.94 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.5, 132.2, 129.2, 124.7, 117.1, 112.7, 41.7, 37.2, 36.7, 32.3, 30.5, 25.5, 23.4, 19.6$; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 231 (14, M^+), 216 (3), 172 (5), 146 (57), 106 (100), 93 (50), 77 (28), 69 (15).

12.3.2.5 *N*-(3-Methylbut-2-en-1-yl)anilin (**93a**)^[124]



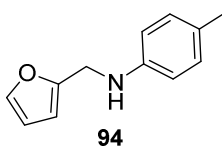
93a

Entsprechend **AAV VIII** mit 3-Methyl-2-buten-1-ol (61 μl , 0.60 mmol) und Anilin (46 μl , 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurden die Produkte **93a** (22 mg, 28 %) und **85** (7 mg, 9 %) als gelbe Öle erhalten.

$R_f = 0.58$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.20-7.14$ (m, 2 H), 6.73-6.67 (m, 1 H), 6.63-6.59 (m, 2 H), 5.36-5.30 (m, 1 H), 3.68 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 3.58 (bs, 1 H), 1.75 (s, 3 H), 1.71 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.4, 135.6, 129.2, 121.6, 117.3, 112.9, 42.0, 25.7, 18.0$; **IR** (Film): $\nu = 3402, 3051, 3018, 2970, 2913, 2856, 1675, 1601, 1503, 1428$ cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 161 (35, M^+), 146 (21), 130 (6), 118 (10), 106 (10), 93 (100), 77 (31), 69 (21), 65 (13), 51 (18).

12.3.3 Alkylierung verschiedener Anilin-Derivate mit Furfurylalkohol

12.3.3.1 *N*-(Furan-2-ylmethyl)-4-methylanilin (**94**)^[118]



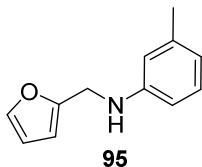
94

Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μl , 0.60 mmol) und 4-Methylanilin (54 mg, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (87 mg, 93 %) erhalten.

$R_f = 0.53$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.35-7.34$ (m, 1 H), 7.00-6.97 (m, 2 H), 6.61-6.57 (m, 2 H), 6.31-6.29 (m, 1 H), 6.22-6.20 (m, 1 H), 4.28 (s, 2 H), 3.87 (bs, 1 H), 2.23 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 153.0, 145.4, 141.8, 129.7, 127.3, 113.4, 110.3, 106.9, 41.8, 20.4$; **IR** (Film): $\nu = 3403, 3117, 3019, 2920, 2864,$

1618, 1520, 1481, 1459, 1407 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 187 (67, M^+), 158 (6), 144 (6), 106 (7), 91 (11), 81 (100), 65 (9), 53 (30).

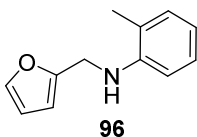
12.3.3.2 *N*-(Furan-2-ylmethyl)-3-methylanilin (**95**)^[125]



Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μl , 0.60 mmol) und 3-Methylanilin (54 μl , 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (79 mg, 84 %) erhalten.

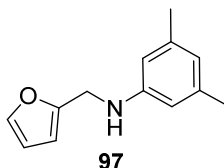
R_f = 0.48 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.36-7.35 (m, 1 H), 7.10-7.04 (m, 1 H), 6.58-6.55 (m, 1 H), 6.50-6.47 (m, 2 H), 6.32-6.30 (m, 1 H), 6.23-6.22 (m, 1 H), 4.30 (s, 2 H), 3.94 (bs, 1 H), 2.27 (s, 3 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 152.8, 147.7, 141.9, 139.0, 129.1, 119.0, 114.0, 110.3, 110.2, 106.9, 41.5, 21.6; **IR** (Film): ν = 3409, 3118, 3043, 2920, 2858, 1933, 1717, 1605, 1590, 1505, 1490, 1446 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 187 (67, M^+), 158 (7), 144 (7), 91 (11), 81 (100), 65 (10), 53 (32).

12.3.3.3 *N*-(Furan-2-ylmethyl)-2-methylanilin (**96**)^[126]



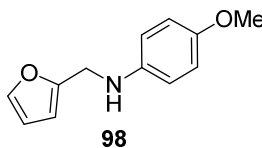
Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μl , 0.60 mmol) und 2-Methylanilin (53 μl , 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als leicht braunes Öl (7 mg, 7 %) erhalten.

R_f = 0.62 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.38-7.37 (m, 1 H), 7.15-7.05 (m, 2 H), 6.72-6.67 (m, 2 H), 6.34-6.32 (m, 1 H), 6.25-6.24 (m, 1 H), 4.36 (s, 2 H), 3.90 (bs, 1 H), 2.16 (s, 3 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 152.8, 145.6, 142.0, 130.1, 127.1, 122.4, 117.6, 110.3, 110.1, 107.0, 41.5, 17.5; **IR** (Film): ν = 3431, 3118, 3018, 2922, 2855, 1722, 1606, 1587, 1505, 1476, 1448 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 185 (94), 168 (16), 156 (100), 141 (4), 130 (44), 117 (20), 103 (5), 91 (26), 77 (15), 65 (41), 51 (27).

12.3.3.4 N-(Furan-2-ylmethyl)-3,5-dimethylanilin (97)

Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μ l, 0.60 mmol) und 3,5-Methylanilin (62 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (77 mg, 77 %) erhalten.

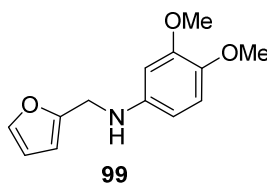
$R_f = 0.35$ (Petrolether/Ethylacetat 20:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.36\text{-}7.35$ (m, 1 H), 6.41 (s, 1 H), 6.32-6.30 (m, 3 H), 6.23-6.21 (m, 1 H), 4.29 (s, 2 H), 3.93 (bs, 1 H), 2.25-2.24 (m, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 152.9, 147.7, 141.8, 138.9, 120.0, 111.1, 110.3, 106.8, 41.5, 21.5$; **IR** (Film): $\nu = 3407, 3020, 3917, 2857, 1602, 1506, 1476\text{ cm}^{-1}$; **HRMS** (EI): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ $[\text{M}]^+$: 201.1154, gefunden: 201.1153.

12.3.3.5 N-(Furan-2-ylmethyl)-4-methoxyanilin (98)^[118]

Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μ l, 0.60 mmol) und 4-Methoxyanilin (62 mg, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt als brauner Feststoff (83 mg, 82 %) erhalten.

$R_f = 0.24$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.36\text{-}7.35$ (m, 1 H), 6.80-6.77 (m, 2 H), 6.66-6.63 (m, 2 H), 6.32-6.30 (m, 1 H), 6.22-6.20 (m, 1 H), 4.26 (s, 2 H), 3.74 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 153.0, 152.6, 141.9, 141.8, 114.8, 114.7, 110.3, 106.9, 55.8, 42.4$; **IR** (Film): $\nu = 3395, 3118, 2996, 2934, 2832, 1618, 1509, 1462, 1441, 1410\text{ cm}^{-1}$; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 203 (100, M^+), 186 (9), 122 (82), 95 (12), 81 (69), 53 (28).

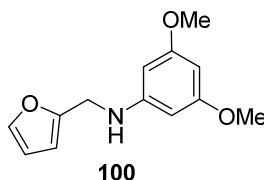
12.3.3.6 *N*-(Furan-2-ylmethyl)-3,4-dimethoxyanilin (**99**)



Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μ l, 0.60 mmol) und 3,4-Dimethoxyanilin (77 mg, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (102 mg, 87 %) erhalten.

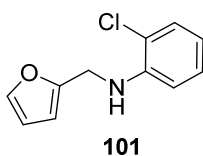
R_f = 0.24 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.37-7.36 (m, 1 H), 6.76 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 6.33-6.30 (m, 2 H), 6.23-6.20 (m, 2 H), 4.27 (s, 2 H), 3.82 (s, 3 H), 3.80 (s, 3 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 152.9, 149.9, 142.4, 142.0, 141.9, 113.0, 110.3, 107.0, 104.0, 56.6, 55.7, 42.3; **IR** (Film): ν = 3390, 3116, 2996, 2934, 2831, 1615, 1595, 1511, 2562, 1409 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 233 (96, M^+), 218 (11), 152 (85), 125 (24), 110 (9), 81 (100), 53 (28); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NNaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 256.0950, gefunden: 256.0944.

12.3.3.7 *N*-(Furan-2-ylmethyl)-3,5-dimethoxyanilin (**100**)



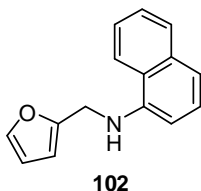
Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μ l, 0.60 mmol) und 3,5-Dimethoxyanilin (77 mg, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (98 mg, 84 %) erhalten.

R_f = 0.41 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.35-7.34 (m, 1 H), 6.53-6.30 (m, 1 H), 6.23-6.22 (m, 1 H), 5.91-5.90 (m, 1 H), 5.86-5.85 (m, 2 H), 4.27 (s, 2 H), 3.73 (s, 6 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 161.7, 152.6, 149.6, 142.0, 110.4, 107.1, 92.0, 90.3, 55.2, 41.4; **IR** (Film): ν = 3403, 3118, 2999, 2936, 2840, 2357, 1692, 1514, 1483, 1455, 1417 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 233 (79, M^+), 204 (12), 190 (16), 125 (7), 81 (100), 53 (28); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_3$ $[\text{M}]^+$: 234.1130, gefunden: 234.1131.

12.3.3.8 2-Chlor-*N*-(furan-2-ylmethyl)anilin (101)

Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μ l, 0.60 mmol) und 2-Chloranilin (53 μ l, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 30:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (63 mg, 61 %) erhalten.

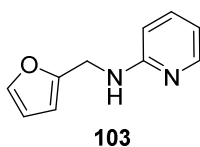
R_f = 0.63 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.38-7.37 (m, 1 H), 7.27-7.23 (m, 1 H), 7.16-7.10 (m, 1 H), 6.75-6.72 (m, 1H), 6.68-6.63 (m, 1 H), 6.34-6.32 (m, 1 H), 6.26-6.24 (m, 1 H), 4.38 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 152.1, 143.5, 142.1, 129.2, 127.7, 119.4, 117.8, 111.5, 110.4, 107.1, 41.1; **IR** (Film): ν = 3420, 3070, 2925, 2854, 2364, 1721, 1598, 1505, 1460, 1434 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 207 (24, M^+), 81 (100), 53 (29); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClNO}$ [M] $^+$: 208.0529, gefunden: 208.0524.

12.3.3.9 *N*-(Furan-2-ylmethyl)naphthalin-1-amin (102)^[127]

Entsprechend **AAV VIII** mit Furfurylalkohol (52 μ l, 0.60 mmol) und 1-Naphthylamin (77 mg, 0.50 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als leicht braunes Öl (77 mg, 69 %) erhalten.

R_f = 0.56 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.82-7.76 (m, 2 H), 7.47-7.39 (m, 3 H), 7.37-7.22 (m, 2 H), 6.70-6.67 (m, 1 H), 6.36-6.34 (m, 1 H), 6.31-6.30 (m, 1 H), 4.68 (bs, 1 H), 4.47 (d, J = 5.7 Hz, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 152.4, 142.8, 142.1, 134.3, 128.7, 125.8, 124.9, 123.6, 120.0, 118.1, 110.5, 107.3, 104.9, 21.8; **IR** (Film): ν = 3435, 3118, 3052, 2849, 2364, 1651, 1625, 1580, 1525, 1478, 1435, 1407 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 223 (64, M^+), 192 (11), 165 (8), 142 (9), 127 (20), 115 (39), 81 (100), 53 (24).

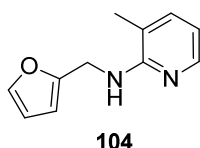
12.3.3.10 Furan-2-ylmethyl-pyridin-2-yl-amin (103)^[128]



Entsprechend **AAV VIII** mit *Kt*Amylat (37 μ l, 0.025 mmol), **K3**-PF₆ (12.1 mg, 0.013 mmol), Furfurylalkohol (26 μ l, 0.30 mmol) und 2-Aminopyridin (24 mg, 0.25 mmol) in Toluol (0.25 ml) bei 150 °C. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt als rot-braunes Öl (34 mg, 77 %) erhalten.

R_f = 0.29 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.12-8.10 (m, 1 H), 7.44-7.34 (m, 1 H), 7.36-7.35 (m, 1 H), 6.62-6.58 (m, 1 H), 6.45-6.42 (m, 1 H), 6.32-6.39 (m, 1 H), 6.24-6.23 (m, 1 H), 4.85 (bs, 1 H), 4.51 (d, J = 5.7 Hz, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 158.2, 152.6, 148.1, 141.9, 137.4, 113.4, 110.3, 107.3, 106.9; IR (Film): ν = 3422, 3249, 3021, 1601, 1571, 1504, 1486, 1454, 1418 cm⁻¹; GC/MS (EI, 70eV): m/z (%) = 174 (100, M⁺), 157 (3), 145 (63), 119 (12), 105 (3), 96 (12), 81 (36), 67 (4), 53 (10), 39 (3), 27 (3).

12.3.3.11 Furan-2-ylmethyl-(3-methylpyridin-2-yl)amin (104)



Entsprechend **AAV VIII** mit *Kt*Amylat (37 μ l, 0.025 mmol), **K3**-PF₆ (12.1 mg, 0.013 mmol), Furfurylalkohol (26 μ l, 0.30 mmol) und 2-Amino-3-methylpyridin (25 μ l, 0.25 mmol) in Toluol (0.25 ml) bei 150 °C. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (31 mg, 66 %) erhalten.

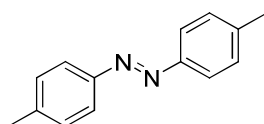
R_f = 0.51 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.06-8.04 (m, 1 H), 7.38-7.37 (m, 1 H), 7.25-7.21 (m, 1 H), 6.56 (dd, J = 7.2 Hz, J = 4.9 Hz, 1 H), 6.34-6.32 (m, 1 H), 6.26-6.25 (m, 1 H), 4.68 (d, J = 5.3 Hz, 2 H), 4.40 (bs, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 156.3, 153.2, 145.4, 141.9, 126.9, 116.8, 113.2, 110.4, 106.9, 38.8, 16.9; IR (Film): ν = 3443, 2916, 1598, 1582, 1494, 1470, 1410 cm⁻¹; GC/MS (EI, 70eV): m/z (%) = 188 (71, M⁺), 159 (100), 133 (27), 119 (6), 108 (10), 92 (3), 81 (6), 65 (2), 53 (35); HRMS (ESI): berechnet für C₁₁H₁₂N₂NaO [M+Na]⁺: 211.0847, gefunden: 211.0842.

13 Ruthenium-katalysierte reduktive Alkylierung von Phenylhydrazinen und -diazenen

13.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der symmetrischen Azoverbindungen (AAV IX)^[129]

Entsprechend der Vorschrift von *Nourelidin* und *Bellegarde* wurde ein gemörsertes Gemisch aus $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4$ (13.4 g/13.4 g) zu einer Lösung des entsprechenden Anilin-Derivates (26.8 mmol) in Dichlormethan (150 ml) zugegeben und anschließend 64 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die gewünschten Produkte wurden nach Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation aus Ethanol erhalten.

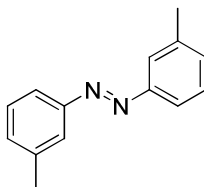
13.1.1 1,2-Bis(4-methylphenyl)diazene^[130]



Entsprechend **AAV IX** mit 4-Methylanilin (2.9 g, 26.8 mmol). Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.81$ (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 2.43 (s, 6H); ¹³C-NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 150.9, 141.2, 129.7, 129.3, 122.8, 120.6, 21.5$; IR (Film): $\nu = 3409, 3022, 2922, 2862, 1601, 1503 \text{ cm}^{-1}$; GC/MS m/z (%) = 211 (5), 210 (26), 91 (100), 65 (24).

13.1.2 1,2-Bis(3-methylphenyl)diazene^[130]

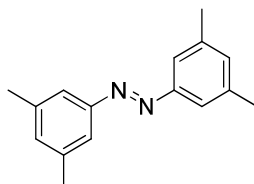


Entsprechend **AAV IX** mit 3-Methylanilin (2.9 ml, 26.8 mmol). Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (422 mg, 15 % erhalten).

¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.74\text{-}7.71$ (m, 4 H), $7.43\text{-}7.38$ (m, 2 H), $7.30\text{-}7.27$ (m, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 152.8, 142.8, 131.7, 128.9, 122.8, 120.5$; IR (Film): $\nu =$

3044, 2951, 2920, 2862, 2355, 1941, 1792, 1600, 1538, 1482, 1460 cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 210 (24, M^+), 165 (6), 119 (8), 91 (100), 65 (25), 51 (4).

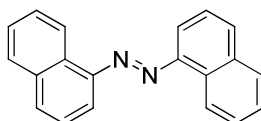
13.1.3 1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)diazen^[131]



Entsprechend **AAV IX** mit 3,5-Dimethylanilin (3.4 ml, 26.8 mmol). Das gewünschte Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

¹**H-NMR** (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.52 (s, 4H), 7.12 (s, 2H), 2.42 (s, 12H); ¹³**C-NMR** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 153.0, 138.8, 132.6, 120.6, 21.3; **IR** (Film): ν = 3010, 2917, 2857, 1609, 1459 cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 239 (5), 238 (28), 105 (100), 79 (18), 77 (24).

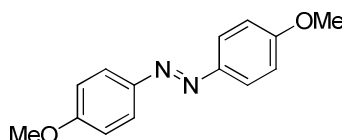
13.1.4 1,2-Bis(1-naphthyl)diazen^[132]



Entsprechend **AAV IX** mit 1-Naphthylamin (3.8 ml, 26.8 mmol). Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (139 mg, 5 %) erhalten.

¹**H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 9.85 (d, J = 8.69 Hz, 2 H), 8.04-7.95 (m, 6 H), 7.71-7.58 (m, 6 H); ¹³**C-NMR** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 148.2, 131.4, 128.0, 126.9, 126.5, 125.7, 123.6, 112.3; **IR** (Film): ν = 3195, 3051, 2923, 2366, 1587, 1506 cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 282 (29, M^+), 252 (9), 207 (11), 127 (100), 101 (6), 77 (10), 63 (3), 51 (5).

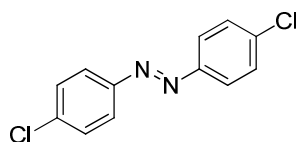
13.1.5 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)diazen^[130]



Entsprechend **AAV IX** mit 4-Methoxyanilin (3.3 g, 26.8 mmol). Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (687 mg, 21 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 3000 MHz): $\delta = 7.90\text{-}7.85$ (m, 4 H), $7.03\text{-}7.9$ (m, 4 H), 3.89 (s, 6 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 161.6, 147.1, 124.3, 114.2, 55.6$; **IR** (Film): $\nu = 3051, 3018, 2959, 2837, 2564, 2253, 2038, 1912, 1593, 1581, 1498, 1464, 1441, 1423\text{ cm}^{-1}$; **GC/MS**: m/z (%) = 242 (44, M^+), 135 (32), 107 (100), 92 (41), 77 (58), 64 (21), 51 (6).

13.1.6 1,2-Bis(4-chlorphenyl)diazen^[130]

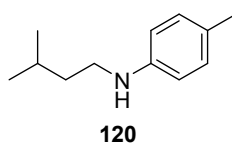


Entsprechend **AAV IX** mit 4-Chloranilin (1.8 g, 13.4 mmol). Das gewünschte Produkt wurde als oranger Feststoff (331 mg, 19 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.89\text{-}7.84$ (m, 4 H), $7.51\text{-}7.46$ (m, 4 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 150.8, 137.2, 129.4, 124.2$; **IR** (Film): $\nu = 3093, 2924, 2853, 2358, 1907, 1732, 1650, 1587, 1576, 1477, 1402\text{ cm}^{-1}$; **GC/MS**: m/z (%) = 250 (19, M^+), 152 (6), 139 (31), 111 (100), 75 (38), 63 (5), 50 (11).

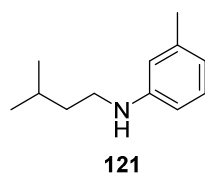
13.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten reductiven Alkylierung von Phenylhydrazinen und -diazenen (AAV X)

KtAmylat (15 μl , 0.05 mmol, 1.7 M in Toluol) wurde zu einer Suspension aus **K3-PF₆** (4.9 mg, 0.005 mmol) in Toluol (0.25 ml) zugetropft und die erhaltene Lösung wurde gerührt bis eine tiefrote Färbung auftrat. Anschließend wurden der entsprechende Alkohol (1.00 mmol) und das entsprechende Phenylhydrazin- oder Phenyldiazen-Derivat (0.25 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die entsprechenden Produkte nach Säulenchromatographie erhalten.

13.2.1 N-Isopentyl-4-methylanilin (120)^[133]

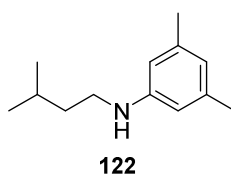
Entsprechend **AAV X** mit 3-Methyl-1-butanol (110 μ l, 1.00 mmol) und 1,2-Bis(4-methylphenyl)diazan (53 mg, 0.25 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als gelb-braunes Öl (58 mg, 65 %) erhalten.

$R_f = 0.54$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.00\text{-}6.96$ (m, 2 H), 6.55-6.51 (m, 2 H), 3.09 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.23 (s, 3 H), 1.77-1.64 (m, 1 H), 1.49 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 0.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 6 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 146.3, 129.7, 126.4, 112.9, 42.6, 38.6, 26.0, 22.6, 20.4$; **IR** (Film): $\nu = 3016, 2954, 2920, 2868, 2358, 1862, 1618, 1583, 1520, 1479, 1467, 1405$ cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 177 (16, M^+), 160 (2), 133 (4), 120 (100), 107 (6), 91 (14), 77 (6), 70 (5), 61 (5), 51 (2).

13.2.2 N-Isopentyl-3-methylanilin (121)^[134]

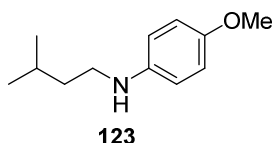
Entsprechend **AAV X** mit 3-Methyl-1-butanol (110 μ l, 1.00 mmol) und 1,2-Bis(3-methylphenyl)diazan (53 mg, 0.25 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl (68 mg, 77 %) erhalten.

$R_f = 0.60$ (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.08\text{-}7.03$ (m, 2 H), 6.53-6.50 (m, 2 H), 3.10 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.27 (s, 3 H), 1.79-1.65 (m, 1 H), 1.50 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 0.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 6 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 148.5, 139.0, 129.1, 118.1, 113.5, 109.9, 42.2, 38.6, 26.0, 22.6, 21.6$; **IR** (Film): $\nu = 3404, 3042, 2954, 2924, 2869, 1709, 1657, 1604, 1590, 1510, 1491, 1478, 1467$ cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 177 (16, M^+), 120 (100), 107 (5), 91 (11), 77 (5), 65 (6).

13.2.3 N-Isopentyl-3,5-dimethylanilin (122)^[135]

Entsprechend **AAV X** mit 3-Methyl-1-butanol (110 μ l, 1.00 mmol) und 1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)diazen (56 mg, 0.25 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (78 mg, 85 %) erhalten.

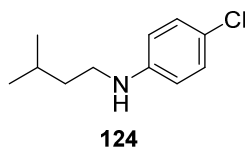
R_f = 0.64 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); **¹H-NMR** (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 6.37-6.34 (m, 1 H), 6.26-6.24 (m, 2 H), 3.53 (bs, 1 H), 3.09 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.23 (s, 6 H), 1.78-1.64 (m, 1 H), 1.49 (q, J = 7.2 Hz, 2 H), 0.94 (d, J = 7.8 Hz, 6 H); **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 148.6, 138.9, 119.2, 110.7, 42.2, 38.6, 26.0, 22.6, 21.5; **IR** (Film): ν = 3405, 3020, 2954, 2917, 2868, 1711, 1601, 1512, 1467, 1415 cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 191 (16, M^+), 148 (2), 134 (100), 121 (4), 105 (4), 91 (5), 77 (6), 65 (2), 51 (2).

13.2.4 N-Isopentyl-4-methoxyanilin (123)^[136]

Entsprechend **AAV X** mit 3-Methyl-1-butanol (110 μ l, 1.00 mmol) und 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)diazen (61 mg, 0.25 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (11 mg, 11 %) erhalten.

R_f = 0.62 (Petrolether/Ethylacetat 4:1); **¹H-NMR** (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 6.81-6.75 (m, 2 H), 6.60-6.55 (m, 2 H), 3.74 (s, 3 H), 3.07 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.78-1.65 (m, 1 H), 1.50 (q, J = 7.2 Hz, 2 H), 0.94 (d, J = 7.8 Hz, 6 H); **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 152.5, 141.9, 114.9, 114.7, 55.8, 43.8, 38.4, 26.0, 22.6; **IR** (Film): ν = 2953, 2869, 2831, 2361, 1618, 1510, 1464, 1408 cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 193 (19, M^+), 178 (3), 149 (8), 136 (100), 121 (5), 108 (8), 92 (5), 77 (5), 70 (3), 61 (5), 52 (3).

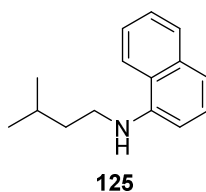
13.2.5 *N*-Isopentyl-4-chloranilin (124)^[137]



Entsprechend **AAV X** mit 3-Methyl-1-butanol (110 μ l, 1.00 mmol) und 1,2-Bis(4-chlorphenyl)diazen (63 mg, 0.25 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 40:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (14 mg, 14 %) erhalten.

R_f = 0.54 (Petrolether/Ethylacetat 10:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.13-7.08 (m, 2 H), 6.54-6.49 (m, 2 H), 3.66 (bs, 1 H), 3.08 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.77-1.64 (m, 1 H), 1.50 (q, J = 7.2 Hz, 2 H), 0.94 (d, J = 7.8 Hz, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 147.0, 129.0, 121.7, 113.8, 42.3, 38.4, 26.0, 22.6; **IR** (Film): ν = 3414, 2955, 2925, 2869, 1861, 1733, 1600, 1499, 1479, 1467, 1401 cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 197 (13), 140 (100), 127 (6), 111 (4), 105 (6), 99 (2), 75 (4), 61 (2), 51 (2).

13.2.6 *N*-Isopentyl-1-naphthylamin (125)^[138]



Entsprechend **AAV X** mit 3-Methyl-1-butanol (110 μ l, 1.00 mmol) und 1,2-Bis(1-Naphthyl)diazen (71 mg, 0.25 mmol). Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) wurde das gewünschte Produkt als braunes Öl (33 mg, 31 %) erhalten.

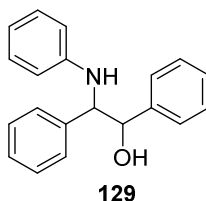
R_f = 0.49 (Petrolether/Ethylacetat 20:1); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.80-7.76 (m, 2 H), 7.45-7.41 (m, 2 H), 7.38-7.32 (m, 1 H), 7.23-7.20 (m, 1 H), 6.63-6.60 (m, 1 H), 4.27 (bs, 1 H), 3.28 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.89-1.74 (m, 1 H), 1.68 (q, J = 7.2 Hz, 2 H), 1.00 (d, J = 7.8 Hz, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 134.3, 128.7, 126.6, 125.7, 124.6, 123.4, 119.8, 117.3, 42.5, 38.4, 26.2, 22.7; **IR** (Film): ν = 3054, 2953, 2925, 2868, 2360, 1707, 1656, 1624, 1582, 1526, 1466, 1408 cm^{-1} ; **GC/MS**: m/z (%) = 213 (31, M^+), 168 (4), 156 (100), 143 (11), 129 (24), 115 (12), 101 (2), 89 (2), 77 (5), 63 (2), 51 (2).

14 Ruthenium-katalysierte Monoaminierung von *meso*-Hydrobenzoin

14.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten Monoaminierung von *meso*-Hydrobenzoin (AAV XI)

KtAmylat (14 μ l, 0.025 mmol, 1.7 M in Toluol) wurde zu einem Gemisch aus $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (12 mg, 0.013 mmol) und dem entsprechenden Anilin-Derivat (0.38 mmol) zugetropft. Anschließend wurde Hydrobenzoin (54 mg, 0.25 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 140 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die entsprechenden Produkte nach Säulenchromatographie erhalten.

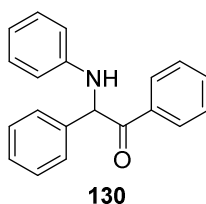
14.1.1 1-Phenylamino-1,2-diphenylethanol (**129**)^[139]



Entsprechend **AAV XI** mit Anilin (35 μ l, 0.38 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrol-ether/Ethylacetat 10:1) wurden die Produkte **129** (40 mg, 55 %) als farbloser Feststoff als Gemisch beider Diastereomere (*syn/anti* 1.5:1) und **130** (13 mg, 18 %) als gelbes Öl erhalten.

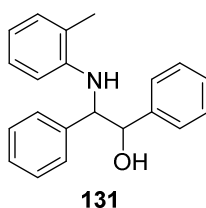
R_f (Petrol-ether/Ethylacetat 4:1) = 0.48; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): *anti*-Diastereomer: δ = 7.29-7.20 (m, 10 H), 7.10-7.03 (m, 2 H), 6.67-6.62 (m, 1 H), 6.55-6.50 (m 2 H), 5.06 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 4.66 (d, J = 4.9 Hz, 1 H); *syn*-Diastereomer: δ = 7.29-7.20 (m, 10 H), 7.10-7.03 (m, 2 H), 6.67-6.62 (m, 1 H), 6.55-6.50 (m 2 H), 4.88 (d, J = 5.7 Hz, 1 H), 4.52 (d, J = 5.7 Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): *anti*-Diastereomer: δ = 146.7, 140.0, 138.4, 129.1, 128.2, 128.0, 127.6, 127.5, 126.5, 117.9, 113.9, 77.1, 63.7; *syn*-Diastereomer: δ = 147.1, 140.5, 140.1, 129.1, 128.6, 128.2, 127.9, 127.3, 126.5, 118.0, 114.2, 78.0, 64.8; **IR** (Film): ν = 3401, 3058, 3028, 2922, 1600, 1502, 1452, 1430 cm^{-1} ; **MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 289.1 (13, M^+), 271.1 (1), 182.1 (100), 165.1 (1), 104.0 (3), 77.0 (7), 65.0 (1), 51.0 (1).

14.1.2 1-Phenylamino-1,2-diphenylethanon (130)^[140]



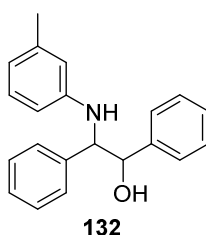
R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.63; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.02-7.98 (m, 2 H), 7.56-7.50 (m, 1 H), 7.46-7.40 (m, 4 H), 7.31-7.19 (m, 4 H), 6.71-6.66 (m, 2 H), 6.03 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): δ = 197.1, 146.1, 137.7, 135.1, 133.6, 129.3, 129.1, 128.9, 128.7, 128.2, 117.9, 113.5, 62.7; **IR** (Film): ν = 3396, 3055, 2962, 1740, 1680, 1599, 1503, 1448, 1429 cm⁻¹; **MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 287.1 (3, M⁺), 196.1 (1), 182.1 (100), 165.1 (1), 105.0 (7), 77.0 (13), 51.0 (1).

14.1.3 1-(2-Methylphenylamino)-1,2-diphenylethanol (131)^[141]



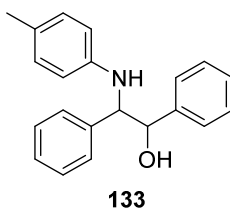
Entsprechend **AAV XI** mit 4-Methylanilin (40 μ l, 0.38 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt (25 mg, 33 %) als braunes Öl als Gemisch beider Diastereomere (*syn/anti* 1.4:1) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.59; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): *anti*-Diastereomer: δ = 7.36-7.13 (m, 10 H), 7.03-6.99 (m, 1 H), 6.93-6.84 (m, 1 H), 6.61-6.54 (m, 1 H), 6.34-6.26 (m, 1 H), 5.02 (d, J = 5.3 Hz, 1 H), 4.65 (d, J = 5.3 Hz, 1 H) 2.19 (s, 3 H); *syn*-Diastereomer: δ = 7.36-7.13 (m, 10 H), 7.03-6.99 (m, 1 H), 6.93-6.84 (m, 1 H), 6.61-6.54 (m, 1 H), 6.34-6.26 (m, 1 H), 4.94 (d, J = 5.3 Hz, 1 H), 4.55 (d, J = 5.3 Hz, 1 H) 2.19 (s, 3 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): *anti*-Diastereomer: δ = 144.7, 140.0, 139.0, 130.0, 128.8, 128.4 (2 C), 128.2, 127.7, 126.9, 126.6, 122.6, 117.5, 111.5, 77.7, 63.8, 17.5; *syn*-Diastereomer: δ = 145.2, 140.7, 140.3, 130.0, 128.7, 128.3, 127.9, 127.7, 127.2, 126.9, 126.4, 122.8, 117.3, 111.5, 78.1, 64.5, 17.6; **IR** (Film): ν = 3403, 3060, 3028, 2854, 1957, 1672, 1605, 1586, 1506, 1451 cm⁻¹; **MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 303.2 (1, M⁺), 285.2 (2), 211.1 (2), 196.1 (100), 180.1 (2), 152.1 (1), 118.1 (3), 91.1 (8), 77.0 (4), 51.0 (1).

14.1.4 1-(3-Methylphenylamino)-1,2-diphenylethanol (132)^[142]

Entsprechend **AAV XI** mit 3-Methylanilin (41 μ l, 0.38 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt (19 mg, 25 %) als braunes Öl als Gemisch beider Diastereomere (*syn/anti* 1.7:1) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.52; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): *anti*-Diastereomer: δ = 7.27-7.06 (m, 10 H), 6.97-6.91 (m, 1 H), 6.51-6.36 (m, 2 H), 6.34-6.29 (m, 1 H), 5.04 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 4.66 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 2.17 (s, 3 H); *syn*-Diastereomer: δ = 7.27-7.06 (m, 10 H), 6.97-6.91 (m, 1 H), 6.51-6.36 (m, 2 H), 6.34-6.29 (m, 1 H), 4.86 (d, J = 6.0 Hz, 1 H), 4.51 (d, J = 6.0 Hz, 1 H), 2.17 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): *anti*-Diastereomer: δ = 146.6, 140.6, 140.0, 138.9, 129.0, 128.5, 128.3, 128.0, 127.6, 127.3, 126.5, 119.0, 114.9, 111.0, 77.2, 63.8, 21.5; *syn*-Diastereomer: δ = 147.0, 140.5, 140.1, 138.8, 128.9, 128.5, 128.2, 127.8, 127.5, 127.3, 126.6, 119.1, 115.2, 111.3, 77.9, 64.9, 21.5; **IR** (Film): ν = 3392, 3030, 2920, 2360, 1605, 1490, 1452 cm^{-1} ; **MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 303.2 (1, M^+), 285.2 (14), 254.1 (1), 211.1 (1), 196.1 (100), 181.1 (4), 152.1 (1), 118.1 (6), 91.1 (11), 77.0 (4), 57.1 (3).

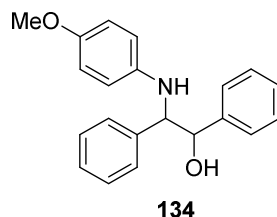
14.1.5 1-(4-Methylphenylamino)-1,2-diphenylethanol (133)^[141]

Entsprechend **AAV XI** mit 4-Methylanilin (41 mg, 0.38 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) wurde das gewünschte Produkt (22 mg, 31 %) als braunes Öl als Gemisch beider Diastereomere (*syn/anti* 1.6:1) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.49; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): *anti*-Diastereomer: δ = 7.28-7.06 (m, 10 H), 6.88-6.85 (m, 2 H), 6.48-6.45 (m, 2 H), 5.03 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 4.63 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 2.16 (s, 3 H); *syn*-Diastereomer: δ = 7.28-7.06 (m, 10 H), 6.88-6.85 (m, 2 H), 6.48-6.45 (m, 2 H), 5.84 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 4.47 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 2.16 (s, 3 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): *anti*-Diastereomer: $\delta = 144.4, 140.0, 138.6, 129.6, 128.6, 128.2, 127.9, 127.6, 127.3, 126.6, 114.2, 77.2, 64.0, 20.4$; *syn*-Diastereomer: $\delta = 144.8, 140.6, 140.2, 129.6, 128.6, 128.3, 128.0, 127.5, 127.3, 126.6, 114.5, 78.0, 65.3, 20.4$; **IR** (Film): $\nu = 3391, 3028, 2918, 1616, 1516, 1452 \text{ cm}^{-1}$; **MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 303.2 (1, M^+), 285 (1), 211.1 (3), 196.1 (100), 180.1 (2), 152.1 (1), 118.1 (3), 91.1 (8), 77.0 (4), 51.0 (1).

14.1.6 1-(4-Methoxyphenylamino)-1,2-diphenylethanol (**134**)^[139]



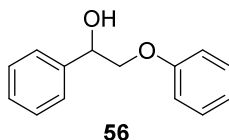
Entsprechend **AAV XI** mit 4-Methoxyanilin (46 mg, 0.38 mmol). Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) wurde das gewünschte Produkt (44 mg, 55 %) als gelbes Öl als Gemisch beider Diastereomere (*syn/anti* 1.9:1) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.34; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): *anti*-Diastereomer: $\delta = 7.26\text{-}7.05$ (m, 10 H), 6.68-6.62 (2 H), 6.54-6.46 (2 H), 5.02 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H), 4.59 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H), 3.65 (s, 3 H); *syn*-Diastereomer: $\delta = 7.26\text{-}7.05$ (m, 10 H), 6.68-6.62 (2 H), 6.54-6.46 (2 H), 4.80 (d, $J = 6.7$ Hz, 1 H), 4.39 (d, $J = 6.7$ Hz, 1 H), 3.65 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): *anti*-Diastereomer: $\delta = 152.5, 140.6, 140.0, 138.6, 128.3, 128.2, 127.9, 127.6, 127.4, 126.6, 115.6, 114.7, 77.2, 64.8, 55.6$; *syn*-Diastereomer: $\delta = 152.7, 140.8, 140.5, 140.0, 128.5, 128.2, 127.4, 127.9, 127.5, 126.7, 116.1, 114.7, 78.0, 66.5, 55.7$; **IR** (Film): $\nu = 3380, 3061, 3029, 2932, 2832, 1955, 1623, 1602, 1579, 1508, 1452 \text{ cm}^{-1}$; **MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 319.2 (2, M^+), 302.2 (9), 300.1 (42), 212.1 (100), 196.1 (49), 167.1 (13), 134.1 (50), 105.0 (6), 77.0 (10), 64 (3), 51 (1).

15 Ruthenium-katalysierte Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanol

15.1 Synthese der 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivate

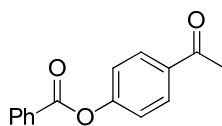
15.1.1 2-Phenoxy-1-phenylethanol (56)^[143]



Entsprechend der Vorschrift von *Huang et al.* wurde Phenol (4.7 g, 50 mmol) zu einer Suspension aus NaH (2.4 g, 60 mmol) in DMF (80 ml) portionsweise zugegeben. Das Gemisch wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, danach wurde (\pm)-Styroloxid (5.7 ml, 50 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 18 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde wässrige HCl-Lösung (2 N, 60 ml) und Wasser (60 ml) zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Überschüssiges Phenol wurde mittels Kugelrohrdestillation (0.5 mbar, 80 °C) entfernt und aus dem Rückstand wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) das gewünschte Produkt als gelbbrauner Feststoff (1.8 g, 17 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.24; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.48-7.26 (m, 7 H), 7.00-6.91 (m, 3 H), 5.13 (dd, J = 8.7 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.12 (dd, J = 9.8 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.01 (dd, J = 9.8 Hz, J = 8.7 Hz, 1 H), 2.66 (bs, 1 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 158.4, 139.6, 129.6, 128.6, 128.2, 126.3, 121.3, 114.6, 73.3, 72.6; IR (Film): ν = 3428, 2062, 3030, 2924, 1599, 1587, 1495, 1453 cm⁻¹; GC/MS (EI, 70eV): m/z (%) = 214 (7, M⁺), 196 (6), 167 (4), 120 (7), 108 (100), 94 (61), 77 (81), 65 (16), 51 (28).

15.1.2 1-(4-Benzoyloxyphenyl)ethanon^[144]



Entsprechend der Vorschrift von *Baker* wurde Benzoylchlorid (1.2 ml, 10 mmol) zu einer Lösung aus 4-Hydroxyacetophenon (1.4 g, 10 mmol) in Pyridin (10 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten bei 60 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raum-

temperatur wurde wässrige HCl-Lösung (2 N, 20 ml) zugegeben. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit wässriger NaOH-Lösung (2.5 N) und Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Benzol wurde das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff (1.6 g, 67 %) erhalten.

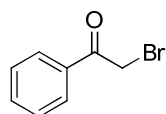
R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.16; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.22-8.19 (m, 2 H), 8.07-8.03 (m, 2 H), 7.70-6.93 (m, 1 H), 7.55-7.50 (m, 2 H), 7.36-7.31 (m, 2 H), 2.62 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 196.9, 164.6, 154.7, 134.8, 133.9, 130.3, 130.0, 129.0, 128.7, 121.9, 26.4; **IR** (Film): ν = 3063, 3008, 1938, 1732, 1675, 1594, 1502, 1453, 1410 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 210 (1, M^+), 105 (100), 77 (37), 51 (8).

15.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bromierung der Acetophenon-Derivate (AAV XII)

Variante A^[145]: Entsprechend der Vorschrift von *Cowper* und *Davidson* wurde Brom (1 Äquiv.) zu einer Lösung des entsprechenden Acetophenon-Derivats (1 Äquiv.) und AlCl_3 (0.01 Äquiv.) in Diethylether bei 0 °C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter, wässriger Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Variante B^[146]: Entsprechend der Vorschrift von *Baciocchi et al.* wurde eine Lösung aus Brom (1 Äquiv.) in Chloroform zu einer Lösung des entsprechenden Acetophenon-Derivats (1 Äquiv.) in Chloroform bei Raumtemperatur zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter, wässriger Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

15.1.3.1 2-Bromo-1-phenylethanon^[145]

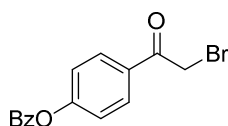


Entsprechend **AAV XII Variante A** mit Acetophenon (2.9 ml, 25 mmol), Brom (4.0 g, 25 mmol) und AlCl_3 (30 mg, 0.2 mmol) in Diethylether (45 ml). Das erhaltene Öl wurde mit

Wasser (10 ml) versetzt und mit Petrolether (3 x 20 ml) gewaschen. Das gewünschte Produkt wurde anschließend als farbloser Feststoff (2.6 g, 52 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.35; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.02-7.98 (m, 2 H), 7.65-7.59 (m, 1 H), 7.53-7.48 (m, 2 H), 4.47 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 191.3, 134.0, 128.9 (2 C), 30.9; **IR** (Film): ν = 3061, 2943, 1697, 1679, 1596, 1580, 1514, 1495, 1449, 1427 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 198 (2, M^+), 105 (100), 91 (13), 77 (42), 65 (4), 51 (19).

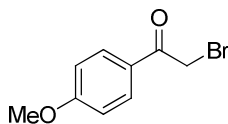
15.1.3.2 2-Bromo-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanon^[147]



Entsprechend **AAV XII Variante B** mit 4-Benzoyloxyacetophenon (1.0 g, 4.2 mmol), Brom (0.7 g, 4.2 mmol) und in Chloroform (8 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) als farbloser Feststoff (1.1 g, 79 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.21; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.22-8.19 (m, 2 H), 8.07-8.03 (m, 2 H), 7.69-7.63 (m, 1 H), 7.55-7.50 (m, 2 H), 7.36-7.32 (m, 2 H), 2.62 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 190.2, 164.5, 155.3, 134.0, 131.5, 130.7, 130.3, 128.9, 128.7, 122.3, 30.6; **IR** (Film): ν = 3062, 2925, 2854, 1736, 1691, 1673, 1596, 1583 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 320 (1, M^+), 240 (1), 225 (1), 105 (100), 77 (30), 51 (7).

15.1.3.3 2-Bromo-1-(4-methoxyphenyl)ethanon^[148]

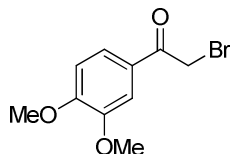


Entsprechend **AAV XII Variante A** mit 4-Methoxyacetophenon (3.8 g, 25 mmol), Brom (4.0 g, 25 mmol) und AlCl_3 (30 mg, 0.2 mmol) in Diethylether (45 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) als farbloser Feststoff (1.6 g, 28 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.47; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.00-7.95 (m, 2 H), 6.99-6.94 (m, 2 H), 4.40 (s, 2 H), 3.89 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 190.0, 164.2, 132.3, 126.9, 114.1, 55.6, 30.7; **IR** (Film): ν = 3010, 2942, 2842, 1685, 1671, 1597,

1574, 1511, 1462, 1421 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 230 (4, M^+), 135 (100), 121 (10), 107 (6), 92 (12), 77 (19), 63 (7), 50 (5).

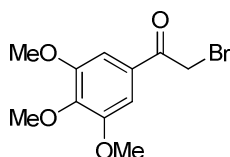
15.1.3.4 2-Bromo-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon^[146]



Entsprechend **AAV XII Variante A** mit 3,4-Dimethoxyacetophenon (4.5 g, 25 mmol), Brom (7.0 g, 44 mmol) und AlCl_3 (30 mg, 0.2 mmol) in Diethylether (45 ml). Das erhaltene Öl wurde aus Ethanol umkristallisiert und das gewünschte Produkt wurde als farbloser Feststoff (4.0 g, 62 %) erhalten.

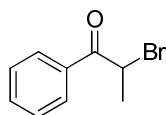
R_f (Petrolether/Ethylacetat 2:1) = 0.55; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.64-7.60 (m, 1H), 7.55-7.54 (m, 1 H), 6.93-6.90 (m, 1 H), 4.41 (s, 2 H), 3.97 (s, 3 H), 3.95 (s, 3 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 190.1, 154.0, 149.3, 127.1, 123.9, 110.8, 110.1, 56.2, 56.1, 30.4; **IR** (Film): ν = 2939, 2839, 1668, 1584, 1513, 1462, 1417 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 258 (11, M^+), 165 (100), 151 (10), 137 (6), 122 (5), 107 (8), 92 (4), 79 (18), 63 (4), 51 (7).

15.1.3.5 2-Bromo-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanon^[149]



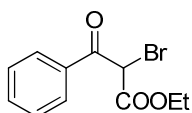
Entsprechend **AAV XII Variante A** mit 3,4,5-Trimethoxyacetophenon (2.5 g, 12 mmol), Brom (2.4 g, 15 mmol) und AlCl_3 (15 mg, 0.1 mmol) in Diethylether (45 ml). Das erhaltene Öl wurde aus Ethanol umkristallisiert und das gewünschte Produkt wurde als farbloser Feststoff (2.3 g, 69 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 2:1) = 0.54; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25 (s, 2 H), 4.42 (s, 2 H), 3.94 (s, 3 H), 3.93 (s, 6 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 190.3, 153.2, 143.4, 129.0, 106.5, 61.0, 56.4, 30.4; **IR** (Film): ν = 2939, 2839, 1668, 1584, 1513, 1462, 1417 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 288 (14, M^+), 195 (100), 181 (9), 152 (7), 137 (7), 122 (4), 109 (6), 95 (4), 77 (6), 66 (10), 53 (6).

15.1.3.6 2-Bromo-1-phenylpropan-1-on^[150]

Entsprechend **AAV XII Variante A** mit Propiophenon (1.6 ml, 12 mmol), Brom (1.9 g, 12 mmol) und AlCl₃ (30 mg, 0.2 mmol) in Diethylether (20 ml). Das gewünschte Produkt wurde als farblose Flüssigkeit (2.23 g, 87 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.47; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): 8.05-8.01 (m, 2 H), 7.63-7.51 (m, 1 H), 7.52-7.46 (m, 2 H), 5.30 (q, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 1.91 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): δ = 193.4, 134.0, 133.7, 128.9, 128.8, 41.5, 20.1; **IR** (Film): ν = 3062, 2978, 2926, 1683, 1596, 1582, 1448 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 213 (1, M⁺), 132 (1), 115 (1), 105 (100), 77 (38), 51 (13).

15.1.3.7 2-Bromo-3-oxo-3-phenylpropansäureethylester^[151]

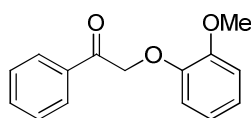
Entsprechend **AAV XII Variante B** mit Benzoylessigsäureethylester (5.2 ml, 30 mmol) und Brom (4.8 g, 30 mmol) in Chloroform (45 ml). Das gewünschte Produkt wurde als braunes Öl (7.1 g, 87 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.65; **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.02-7.98 (m, 2 H), 7.60-7.66 (m, 1 H), 7.54-7.48 (m, 2 H), 5.66 (s, 1 H), 4.29 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.25 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 63 MHz): δ = 188.1, 165.2, 134.3, 133.4, 129.2, 128.9, 63.3, 46.4, 13.9; **IR** (Film): ν = 2983, 1758, 1737, 1685, 1596, 1580, 1449 cm⁻¹; **GC/MS** (EI, 70eV): *m/z* (%) = 272 (1, M⁺), 226 (1), 192 (1), 105 (100), 77 (30), 51 (9).

15.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aryloxylierung der Bromoacetophenon-Derivate (AAV XIII)^[146]

Entsprechend der Vorschrift von *Baciocchi et al.* wurde ein Gemisch aus dem entsprechenden Bromoacetophenon-Derivat (1 Äquiv.), K₂CO₃ (1.5 Äquiv.) und Phenol (1 Äquiv.) in Aceton 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

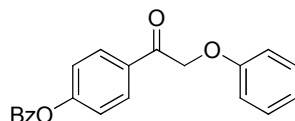
15.1.4.1 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon^[73]



Entsprechend **AAV XIII** mit 2-Bromo-1-phenylethanon (1.0 g, 5.0 mmol), K_2CO_3 (1.0 g, 7.5 mmol) und 2-Methoxyphenol (0.6 g, 5.0 mmol) in Aceton (20 ml). Das gewünschte Produkt wurde als brauner Feststoff (1.1 g, 91 %) erhalten.

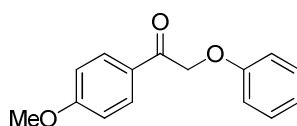
R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.34; 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8.04-8.00 (m, 2 H), 7.64-7.58 (m, 1 H), 7.52-7.46 (m, 2 H), 7.00-6.89 (m, 2 H), 6.86-6.84 (m, 2 H), 5.35 (s, 2 H), 3.88 (s, 3 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 194.6, 149.8, 147.5, 134.6, 133.8, 128.8, 128.1, 122.5, 120.8, 114.9, 112.2, 72.1, 55.9; **IR** (Film): ν = 3064, 2940, 2836, 1701, 1595, 1504, 1450 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 242 (32, M^+), 137 (17), 122 (28), 105 (100), 91 (10), 77 (43), 65 (6), 51 (11).

15.1.4.2 2-Phenoxy-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanon



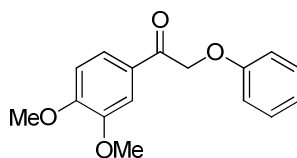
Entsprechend **AAV XIII** mit 2-Bromo-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanon (331 mg, 1.0 mmol), K_2CO_3 (216 mg, 1.5 mmol) und Phenol (98 g, 1.0 mmol) in Aceton (10 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) als farbloser Feststoff (143 mg, 44 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.46; 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8.22-8.19 (m, 2 H), 8.13-8.10 (m, 2 H), 7.70-7.64 (m, 1 H), 7.56-7.50 (m, 2 H), 7.39-7.36 (m, 2 H), 7.33-7.27 (m, 2 H), 7.02-6.94 (m, 3 H), 5.26 (s, 2 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 193.5, 164.6, 157.9, 155.2, 134.0, 132.2, 130.3, 130.0, 129.6, 128.7, 122.3, 121.7, 114.8, 70.8; **IR** (Film): ν = 3063, 2923, 1736, 1700, 1597, 1494, 1452, 1415 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 332 (4, M^+), 225 (29), 105 (100), 77 (44), 51 (8); **HRMS** (ESI): berechnet für $C_{21}H_{16}NaO_4$ $[M+Na]^+$: 355.0946, gefunden: 355.0939.

15.1.4.3 2-Phenoxy-1-(4-methoxyphenyl)ethanon^[73]

Entsprechend **AAV XIII** mit 2-Bromo-1-(4-methoxyphenyl)ethanon (500 mg, 2.2 mmol), K_2CO_3 (452 mg, 3.3 mmol) und Phenol (205 mg, 2.2 mmol) in Aceton (10 ml). Das gewünschte Produkt wurde als gelbes Öl (493 mg, 93 %) erhalten.

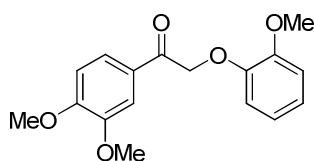
R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.36; 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8.02-7.97 (m, 2 H), 7.31-7.24 (m, 2 H), 7.00-6.92 (m, 5 H), 5.21 (s, 2 H), 3.87 (s, 3 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 193.3, 164.1, 158.1, 130.6, 129.6, 121.6, 114.8, 114.0, 70.7, 55.6; **IR** (Film): ν = 3369, 2934, 2841, 1691, 1599, 1575, 1511, 1495, 1458, 1422 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 242 (6, M^+), 207 (4), 135 (100), 121 (4), 107 (6), 92 (8), 77 (20), 51 (6).

15.1.4.4 2-Phenoxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon^[146]

Entsprechend **AAV XIII** mit 2-Bromo-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon (2.0 g, 7.7 mmol), K_2CO_3 (1.6 g, 11.6 mmol) und Phenol (0.7 g, 7.7 mmol) in Aceton (40 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als gelber Feststoff (1.0 g, 48 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.41; 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7.66 (dd, J = 8.3 Hz, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.57 (d, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.32-7.25 (m, 2 H), 7.00-6.92 (m, 4 H), 5.23 (s, 2 H), 3.95 (s, 3 H), 3.93 (s, 3 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 192.2, 157.0, 152.9, 148.2, 128.5, 126.7, 121.8, 120.6, 113.8, 109.3, 109.1, 69.7, 55.1, 55.0; **IR** (Film): ν = 3007, 2936, 2839, 1687, 1586, 1513, 1494, 1462, 1418 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 272 (7, M^+), 165 (100), 151 (6), 137 (6), 122 (4), 107 (6), 92 (4), 77 (15), 65 (4), 51 (6).

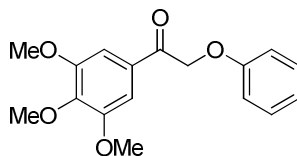
15.1.4.5 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon^[152]



Entsprechend **AAV XIII** mit 2-Bromo-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon (1.00 g, 3.9 mmol), K_2CO_3 (0.81 g, 5.9 mmol) und 2-Methoxyphenol (0.43 ml, 3.9 mmol) in Aceton (20 ml). Das gewünschte Produkt wurde als rotes Öl (1.17 g, 99 %) erhalten.

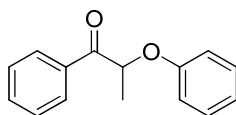
R_f (Petrolether/Ethylacetat 2:1) = 0.45; 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7.68 (dd, J = 8.3 Hz, J = 2.3 Hz, 1 H), 7.60 (d, J = 2.3 Hz, 1 H), 6.99-6.84 (m, 5 H), 5.30 (s, 2 H), 3.95 (s, 3 H), 3.93 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 150.2, 149.1, 148.8, 148.0, 132.1, 122.6, 121.1, 118.6, 116.1, 112.0, 111.0, 109.3, 72.1, 56.0, 55.9, 55.8; **IR** (Film): ν = 2936, 2838, 1688, 1591, 1402, 1457, 1419 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 302 (9, M^+), 281 (6), 207 (20), 165 (100), 151 (10), 137 (4), 122 (5), 107 (5), 92 (6), 77 (16), 65 (6), 51 (6).

15.1.4.6 2-Phenoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanon^[153]



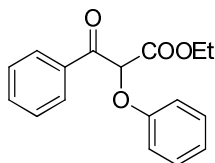
Entsprechend **AAV XIII** mit 2-Bromo-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanon (2.00 g, 6.9 mmol), K_2CO_3 (1.43 g, 10.3 mmol) und Phenol (0.65 g, 6.9 mmol) in Aceton (40 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als gelber Feststoff (1.46 g, 70 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.52; 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7.33-7.26 (m, 4 H), 7.01-6.93 (m, 3 H), 5.22 (s, 2 H), 3.93 (s, 3 H), 3.91 (s, 6 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 193.6, 158.0, 153.2, 143.3, 129.6, 121.7, 114.8, 105.8, 71.0, 61.0, 56.4; **IR** (Film): ν = 2940, 2838, 1695, 1584, 1494, 1455, 1414 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 302 (11, M^+), 195 (100), 181 (6), 167 (2), 152 (6), 137 (6), 122 (3), 109 (6), 92 (2), 77 (15), 66 (6), 51 (6).

15.1.4.7 2-Phenoxy-1-phenylpropan-1-on^[153]

Entsprechend **AAV XIII** mit 2-Bromo-1-phenylpropanon (1.00 g, 4.7 mmol), K_2CO_3 (0.98 g, 7.1 mmol) und Phenol (0.44 g, 4.7 mmol) in Aceton (20 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als farbloser Feststoff (0.98 g, 92 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.47; 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8.10-8.06 (m, 2 H), 7.61-7.55 (m, 1 H), 7.50-7.44 (m, 2 H), 7.26-7.19 (m, 2 H), 6.95-6.90 (m, 1 H), 6.89-6.84 (m, 2 H), 5.48 (q, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.71 (d, J = 6.8 Hz, 3 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 199.0, 157.4, 134.2, 133.7, 129.6, 128.9, 128.8, 121.4, 115.1, 18.8; **IR** (Film): ν = 3062, 2987, 2934, 1696, 1597, 1587, 1492, 1449 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 226 (10, M^+), 121 (100), 105 (37), 93 (14), 77 (71), 65 (5), 51 (20).

15.1.4.8 3-Oxo-2-phenoxy-3-phenylpropansäureethylester^[151]

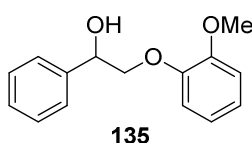
Entsprechend **AAV XIII** mit 2-Bromo-3-oxo-3-phenylpropansäureethylester (1.0 g, 3.7 mmol), K_2CO_3 (770 mg, 5.6 mmol) und Phenol (347 mg, 3.7 mmol) in Aceton (15 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als farbloser Feststoff (442 mg, 40 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.76; 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8.11-8.07 (m, 2 H), 7.63-7.53 (m, 1 H), 7.50-7.44 (m, 2 H), 7.32-7.25 (m, 2 H), 7.06-6.93 (m, 3 H), 5.76 (s, 1 H), 4.30 (q, J = 7.2 Hz, 2 H), 1.23 (t, J = 7.2 Hz, 3 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 191.4, 166.7, 156.9, 134.2, 133.9, 129.8, 129.6, 128.7, 122.6, 115.4, 81.0, 62.4, 14.0; **IR** (Film): ν = 3064, 2982, 1757, 1689, 1597, 1493, 1449 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 284 (2, M^+), 211 (2), 181 (2), 134 (2), 105 (100), 77 (35), 51 (8).

15.1.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion der α -Aryloxyketone (AAV XIV)^[146]

Entsprechend einer modifizierten Vorschrift von *Baciacchi et al.* wurde zu einer Lösung des entsprechenden α -Phenoxyketons (1 Äquiv.) in einem THF/Wasser (4:1) Gemisch NaBH_4 (2 Äquiv.) portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit wässriger HCl-Lösung (2 N) und Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

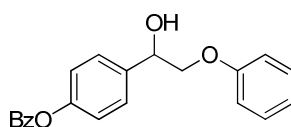
15.1.5.1 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanol (135)^[73]



Entsprechend **AAV XIV** mit 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-phenylethanon (1.0 g, 4.1 mmol) und NaBH_4 (0.3 g, 8.2 mmol) in THF/Wasser (24 ml/6 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) als gelber Feststoff (782 mg, 78 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.17; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.45-7.27 (m, 5 H), 7.02-7.82 (m, 4 H), 5.11 (dd, J = 9.4 Hz, J = 2.6 Hz, 1 H), 4.18 (dd, J = 10.2 Hz, J = 3.0 Hz, 1 H), 3.98 (dd, J = 10.2 Hz, J = 9.5 Hz, 1 H), 3.88 (s, 3 H), 3.51 (bs, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 150.1, 147.9, 139.5, 128.5, 128.0, 126.3, 122.6, 121.1, 116.0, 112.0, 76.3, 72.3, 55.8; **IR** (Film): ν = 3462, 3063, 3030, 2929, 2836, 1703, 1593, 1503 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 244 (11, M^+), 138 (29), 124 (100), 109 (47), 91 (8), 77 (36), 65 (7), 51 (10).

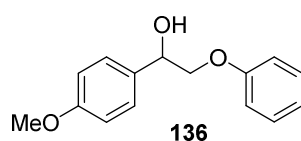
15.1.5.2 2-Phenoxy-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanol



Entsprechend **AAV XIV** mit 2-Phenoxy-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanon (217 mg, 0.7 mmol) und NaBH_4 (51 mg, 1.3 mmol) in THF/Wasser (6 ml/1.5 ml). Das gewünschte Produkt wurde als farbloses Öl (220 mg, quant.) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.38; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.23-8.20 (m, 2 H), 7.68-7.62 (m, 1 H), 7.54-7.49 (m, 2 H), 7.38-7.24 (m, 6 H), 7.01-6.90 (m, 4 H), 5.16 (dd, J = 8.7 Hz, J = 3.0 Hz, 1 H), 4.13 (dd, J = 9.8 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.02 (dd, J = 9.4 Hz, J = 9.4 Hz, 1 H), 2.85 (bs, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 165.2, 158.3, 150.7, 137.3, 133.7, 130.2, 129.6, 128.6, 127.5, 129.1, 121.4, 115.4, 114.6, 73.2, 72.1; **IR** (Film): ν = 3437, 3063, 2924, 1733, 1599, 1587, 1496, 1452 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 334 (1, M^+), 227 (19), 105 (100), 94 (6), 77 (43), 65 (3), 51 (8); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 357.1103, gefunden: 357.1097.

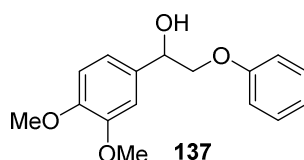
15.1.5.3 2-Phenoxy-1-(4-methoxyphenyl)ethanol (136)^[73]



Entsprechend **AAV XIV** mit 2-Phenoxy-1-(4-methoxyphenyl)ethanon (478 mg, 2.7 mmol) und NaBH_4 (206 mg, 5.3 mmol) in THF/Wasser (12 ml/3 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) als gelbes Öl (311 mg, 63 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.30; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.39-7.34 (m, 2 H), 7.31-7.24 (m, 2 H), 6.99-6.90 (m, 5 H), 5.06 (dd, J = 8.7 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.06 (dd, J = 9.8 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.02 (dd, J = 9.8 Hz, J = 8.7 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 2.77 (bs, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 159.9, 158.4, 131.8, 129.6, 127.6, 121.3, 114.6, 114.0, 73.3, 72.2, 55.3; **IR** (Film): ν = 34456, 2932, 2836, 1599, 1586, 1513, 1495, 1455 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 226 (100, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), 211 (12), 197 (10), 165 (10), 155 (7), 149 (6), 133 (9), 121 (36), 105 (6), 89 (11), 77 (50), 63 (10), 51 (23).

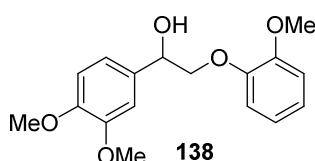
15.1.5.4 2-Phenoxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol (137)^[146]



Entsprechend **AAV XIV** mit 2-Phenoxy-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon (956 mg, 3.5 mmol) und NaBH_4 (285 mg, 7.0 mmol) in THF/Wasser (24 ml/6 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als farbloser Feststoff (754 mg, 77 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.26; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.33-7.27 (m, 2 H), 7.02-6.89 (m, 6 H), 5.07 (dd, J = 8.7 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.09 (dd, J = 9.8 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.00 (dd, J = 8.7 Hz, J = 8.7 Hz, 1 H), 3.91 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 2.76 (bs, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 158.4, 149.1, 148.0, 132.2, 129.6, 121.3, 118.6, 114.6, 111.1, 109.3, 73.4, 72.4, 56.0, 55.9; **IR** (Film): ν = 3500, 2934, 2835, 1598, 1517, 1496, 1455, 1418 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 274 (8, M^+), 256 (3), 167 (100), 151 (9), 139 (51), 124 (12), 108 (10), 94 (5), 77 (22), 65 (8), 51 (8).

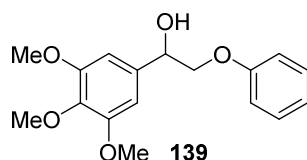
15.1.5.5 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol (138)^[152]



Entsprechend **AAV XIV** mit 2-(2-Methoxyphenoxy)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon (1.17 g, 3.9 mmol) und NaBH_4 (0.30 g, 7.8 mmol) in THF/Wasser (24 ml/6 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1) als farbloser Feststoff (644 mg, 54 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.11; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.03-6.48 (m, 7 H), 5.05 (dd, J = 9.4 Hz, J = 3.0 Hz, 1 H), 4.17 (dd, J = 9.8 Hz, J = 3.0 Hz, 1 H), 3.97 (dd, J = 9.8 Hz, J = 9.4 Hz, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 3.88 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 150.2, 149.1, 148.8, 148.0, 132.1, 122.6, 121.1, 118.6, 116.1, 112.0, 111.0, 109.3, 72.1, 56.0, 55.9, 55.8; **IR** (Film): ν = 3474, 2934, 2835, 1592, 1504, 1453, 1418 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 286 (85, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), 271 (17), 226 (30), 207 (100), 151 (35), 135 (18), 119 (18), 109 (18), 96 (23), 77 (63), 65 (23), 51 (23).

15.1.5.6 2-Phenoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanol (139)^[153]

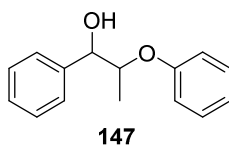


Entsprechend **AAV XIV** mit 2-Phenoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanon (1.40 g, 4.6 mmol) und NaBH_4 (0.36 g, 9.2 mmol) in THF/Wasser (32 ml/8 ml). Das gewünschte

Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 2:1) als farbloses zähes Öl (1.33 g, 94 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.31; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.33-7.27 (m, 3 H), 7.01-6.90 (m, 4 H), 5.06 (dd, J = 8.7 Hz, J = 3.4 Hz), 4.10 (dd, J = 9.8 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.00 (dd, J = 8.7 Hz, J = 8.7 Hz, 1 H), 3.88 (s, 6 H), 3.85 (s, 3 H), 2.85 (bs, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 158.4, 153.4, 137.7, 135.4, 129.6, 121.4, 114.6, 103.2, 74.4, 72.8, 60.9, 56.2; **IR** (Film): ν = 3454, 2937, 2837, 1592, 1495, 1456, 1419 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 304 (23, M^+), 286 (5), 271 (5), 197 (100), 181 (9), 169 (63), 154 (27), 138 (30), 123 (4), 107 (8), 95 (6), 77 (27), 65 (9), 51 (8).

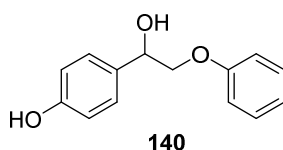
15.1.5.7 2-Phenoxy-1-phenylpropan-1-ol (147)^[154]



Entsprechend **AAV XIV** mit 2-Phenoxy-1-phenylpropan-1-on (658 mg, 2.9 mmol) und NaBH_4 (226 mg, 5.8 mmol) in THF/Wasser (16 ml/4 ml). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) als Diastereomerengemisch als farbloses Öl (512 mg, 77 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.24; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): Diastereomer 1: δ = 7.38-7.19 (m, 7 H), 6.94-6.86 (m, 3 H), 4.64 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 4.41 -4.32 (m, 1 H), 2.95 (bs, 1 H), 1.05 (d, J = 6.4 Hz, 3 H); Diastereomer 2: δ = 7.38-7.19 (m, 7 H), 6.94-6.86 (m, 3 H), 4.98 (d, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.55-4.57 (m, 1 H), 2.42 (bs, 1 H), 1.12 (d, J = 6.4 Hz, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): Diastereomer 1: δ = 156.6, 138.8, 128.6, 127.5, 126.3, 125.3, 120.4, 115.3, 77.9, 77.1, 14.7; Diastereomer 2: δ = 156.3, 139.0, 127.3 (2 C), 126.6, 124.9, 120.3, 115.2, 76.7, 76.2, 11.8; **IR** (Film): ν = 3432, 3062, 3030, 2979, 2932, 2359, 1699, 1597, 1587, 1492, 1453; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 228 (4, M^+), 121 (100), 107 (19), 94 (53), 77 (62), 65 (4), 51 (16).

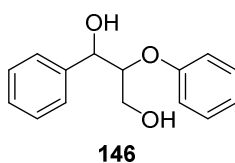
15.1.6 2-Phenoxy-1-(4-hydroxyphenyl)ethanol (140)^[155]



Zu einer Lösung aus 2-Phenoxy-1-(4-benzoyloxyphenyl)ethanol (225 mg, 0.71 mmol) in DMSO (8 ml) wurde wässrige NaOH-Lösung (2.5 N, 560 μ l) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Wasser (20 ml) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1 bis 2:1) wurde das gewünschte Produkt (62 mg, 38 %) als farbloses zähes Öl erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.09; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.34-7.26 (m, 4 H), 7.00-6.89 (m, 3 H), 6.86-6.82 (m, 2 H), 5.31 (bs, 1 H), 5.06 (dd, J = 8.7 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.07 (dd, J = 9.8 Hz, J = 3.4 Hz, 1 H), 3.99 (dd, J = 9.4 Hz, J = 8.7 Hz, 1 H), 2.80 (bs, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 158.4, 155.6, 131.8, 129.6, 127.8, 121.3, 115.5, 114.6; **IR** (Film): ν = 3330, 3063, 2924, 1698, 1614, 1598, 1495, 1452 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 212 (100, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), 183 (21), 165 (11), 153 (4), 135 (6), 119 (16), 107 (44), 91 (22), 77 (44), 65 (19), 51 (27).

15.1.7 2-Phenoxy-1-phenyl-1,3-propanediol (146)^[151]



3-Oxo-2-phenoxy-3-phenylpropansäureethylester (200 mg, 0.7 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Suspension aus LiAlH_4 (40 mg, 1.1 mmol) in THF (10 ml) portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde wässrige HCl-Lösung (2 N, 5 ml) und Wasser (5 ml) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 2:1) als Diastereomerengemisch als farbloser Feststoff (160 mg, 94 %) erhalten.

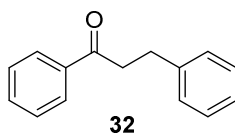
R_f (Petrolether/Ethylacetat 1:1) = 0.41; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): Diastereomer 1: δ = 7.47-7.23 (m, 7 H), 7.02-7.65 (m, 3 H), 5.05 (d, J = 6.8 Hz, 1 H), 4.45-4.40 (m, 1 H), 3.81 (dd, J = 12.1 Hz, J = 3.8 Hz, 1 H), 3.57 (dd, J = 12.1 Hz, J = 4.2 Hz, 1 H), 2.87 (bs, 1 H), 1.87 (bs, 1 H); Diastereomer 2: δ = 7.45-7.22 (m, 7 H), 7.81-6.89 (m, 3 H), 5.09 (d, J = 4.5 Hz, 1 H), 4.44-4.39 (m, 1 H), 3.94 (dd, J = 12.1 Hz, J = 4.5 Hz, 1 H), 3.84 (dd, J = 12.1 Hz, J = 3.8 Hz, 1 H), 2.96 (bs, 1 H), 2.32 (bs, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): Diastereomer 1: δ = 158.0, 139.6, 129.8, 128.6, 128.3, 127.0, 122.1, 116.5, 83.1, 74.0, 61.1; Diastereomer 2: δ = 157.6, 140.3, 129.8, 128.5, 128.0, 126.3, 121.9, 116.6, 81.8, 74.1, 61.2; **IR** (Film): ν = 3373, 3062, 3032, 2928, 2359, 1596, 1492, 1454; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 226 (1, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), 207 (2), 120 (100), 105 (11), 91 (33), 77 (35), 65 (9) 51 (12).

15.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanolen (AAV XV)

*Kt*Amylat (36 μl , 0.063 mmol, 1.7 M in Toluol) und Ethylacetat (6 μl , 0.063 mmol) wurden zu einer Suspension aus $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (12 mg, 0.013 mmol) in Toluol (0.25 ml) zugetropft. Anschließend wurde das entsprechende 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivat (0.250 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei 140 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde *n*-Dodecan zugegeben und ein Aliquot des Reaktionsgemischs wurde über Kieselgel filtriert und mittels Gaschromatographie analysiert. Die Produkte wurden durch Vergleich mit einer Referenzprobe identifiziert.

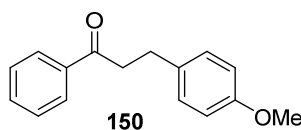
15.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ruthenium-katalysierten alkylierenden Dearyloxylierung von 2-Aryloxy-1-arylethanolen (AAV XVI)

*Kt*Amylat (36 μl , 0.063 mmol, 1.7 M in Toluol) und Ethylacetat (6 μl , 0.063 mmol) wurden zu einer Suspension aus $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (12 mg, 0.013 mmol) in Toluol (0.5 ml) zugetropft. Anschließend wurde das entsprechende 2-Aryloxy-1-arylethanol-Derivat (0.250 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 8 h bei 140 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde KOH (14 mg, 0.250 mmol) und der entsprechende Alkohol (0.250 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde weitere 10 h bei 140°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die entsprechenden Produkte wurden nach Säulenchromatographie erhalten.

15.3.1 1,3-Diphenylpropan-1-on (32)^[156]

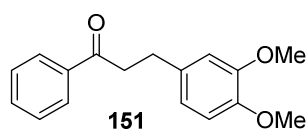
Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (27 mg, 0.125 mmol) und Benzylalkohol (13 μ l, 0.125 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als farbloser Feststoff (19 mg, 71 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 20:1) = 0.46; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.98-7.94 (m, 2 H), 7.58-7.52 (m, 1 H), 7.47-7.42 (m, 2 H), 7.33-7.20 (m, 5 H), 3.33-3.27 (m, 2 H), 3.09-3.04 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 199.3, 141.3, 136.9, 133.1, 128.6 (2 C), 128.5, 128.1, 126.2, 40.5, 30.1; **IR** (Film): ν = 3061, 3025, 2950, 2922, 2855, 1957, 1824, 1680, 1595, 1580, 1494, 1447, 1410 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 210 (22, M^+), 105 (100), 91 (12), 77 (53), 65 (7), 51 (19).

15.3.2 3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylpropan-1-on (150)^[156]

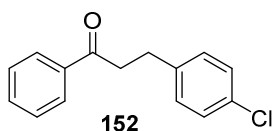
Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) und 4-Methoxybenzylalkohol (31 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als brauner Feststoff (26 mg, 43 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.41; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.98-7.94 (m, 2 H), 7.58-7.52 (m, 1 H), 7.47-7.42 (m, 2 H), 7.19-7.15 (m, 2 H), 6.86-6.82 (m, 2 H), 3.79 (s, 3 H), 3.29-3.23 (m, 2 H), 3.04-2.99 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 199.4, 158.0, 136.9, 133.3, 133.0, 129.4, 128.6, 128.0, 113.9, 55.3, 40.7, 29.3; **IR** (Film): ν = 3000, 2932, 2834, 1683, 1611, 1597, 1581, 1448, 1408 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 240 (32, M^+), 207 (2), 135 (12), 121 (100), 105 (46), 91 (11), 77 (45), 65 (6), 51 (11).

15.3.3 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-phenylpropan-1-on (151)^[157]

Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) und 3,4-Dimethoxybenzylalkohol (36 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) als brauner Feststoff (39 mg, 58 %) erhalten.

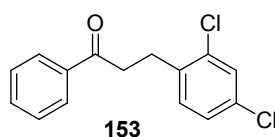
R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.14; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.97-7.94 (m, 2 H), 7.59-7.53 (m, 1 H), 7.48-7.43 (m, 2 H), 6.80-6.78 (m, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 3.31-3.26 (m, 2 H), 3.06-3.00 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 199.4, 148.9, 147.4, 136.9, 133.9, 133.1, 128.6, 128.0, 120.2, 111.8, 111.3, 55.9, 55.8, 40.7, 29.8; **IR** (Film): ν = 2999, 2933, 2834, 1949, 1734, 1682, 1593, 1514, 1463, 1448, 1418 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 270 (40, M^+), 207 (8), 165 (39), 151 (100), 138 (8), 105 (44), 91 (9), 77 (49), 65 (6), 51 (13).

15.3.4 3-(4-Chlorphenyl)-1-phenylpropan-1-on (152)^[156]

Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) und 4-Chlorbenzylalkohol (36 mg, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als braunes Öl (31 mg, 51 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.48; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.97-7.93 (m, 2 H), 7.59-7.53 (m, 1 H), 7.48-7.43 (m, 2 H), 7.27-7.23 (m, 2 H), 7.19-7.17 (m, 2 H), 3.30-3.25 (m, 2 H), 3.07-3.02 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 198.8, 139.7, 136.7, 133.2, 131.9, 129.8, 128.6 (2 C), 128.0, 40.1, 29.4; **IR** (Film): ν = 3061, 2931, 1684, 1596, 1580, 1512, 1492, 1448, 1407 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 244 (18, M^+), 209 (2), 139 (3), 125 (9), 105 (100), 77 (44), 63 (3), 51 (11).

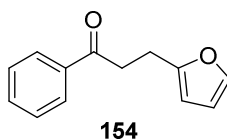
15.3.5 3-(2,4-Dichlorphenyl)-1-phenylpropan-1-on (153)^[158]



Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) und 2,4-Dichlorbenzylalkohol (44 mg, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als braunes Öl (33 mg, 47 %) erhalten.

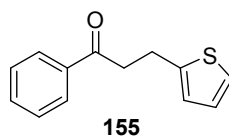
R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.64; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.97-7.94 (m, 2 H), 7.59-7.52 (m, 1 H), 7.48-7.41 (m, 2 H), 7.37 (d, J = 2.3 Hz, 1 H), 7.29-7.27 (m, 1 H), 7.19-7.15 (m, 1 H), 3.31-3.24 (m, 2 H), 3.18-3.11 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 198.6, 137.4, 136.6, 134.6, 133.2, 132.6, 131.7, 129.3, 128.6, 128.0, 127.2, 38.1, 27.7; **IR** (Film): ν = 3061, 2931, 2360, 1913, 1725, 1683, 1587, 1560, 1473, 1447, 1408 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 243 (46, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 159 (5), 105 (100), 77 (43), 63 (2), 51 (12).

15.3.6 3-(Furan-2-yl)-1-phenylpropan-1-on (154)^[156]



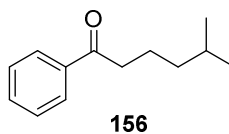
Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) und Furfurylalkohol (22 μl , 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als braunes Öl (20 mg, 40 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.60; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.99-7.96 (m, 2 H), 7.59-7.54 (m, 1 H), 7.49-7.44 (m, 2 H), 7.32-7.31 (m, 1 H), 6.28 (dd, J = 3.0 Hz, J = 1.9 Hz, 1 H), 6.06-6.05 (m, 1 H), 7.37-7.32 (m, 2 H), 3.12-3.07 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 198.7, 154.8, 141.1, 133.2, 128.6, 128.0, 110.3, 106.3, 36.9, 22.5; **IR** (Film): ν = 3411, 3062, 2923, 2060, 1968, 1791, 1761, 1722, 1682, 1597, 1581, 1507, 1494, 1449 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 200 (31, M^+), 171 (2), 153 (3), 144 (5), 128 (4), 115 (5), 105 (100), 95 (34), 77 (71), 65 (8), 51 (20).

15.3.7 3-(Thiophen-2-yl)-1-phenylpropan-1-on (155)^[58]

Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) und Thiophenmethanol (24 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als braunes Öl (22 mg, 40 %) erhalten.

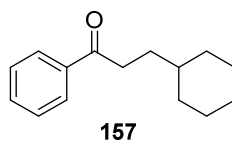
R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.50; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 8.00-7.95 (m, 2 H), 7.60-7.43 (m, 3 H), 7.13 (dd, J = 5.1 Hz, J = 1.2 Hz, 1 H), 6.94- 6.85 (m, 2 H), 3.41-3.26 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 198.6, 143.9, 136.7, 133.2, 128.7, 128.1, 126.9, 124.7, 123.4, 40.6, 24.2; **IR** (Film): ν = 3064, 2924, 1738, 1684, 1597, 1580, 1535, 1493, 1447, 1408 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 216 (43, M^+), 207 (1), 197 (1), 165 (1), 137 (1), 111 (52), 105 (100), 97 (56), 91 (2), 84 (9), 77 (71), 65 (2), 51 (20).

15.3.8 5-Methyl-1-phenylhexan-1-on (156)^[56]

Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) und 3-Methyl-1-butanol (28 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als braunes Öl (22 mg, 47 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.65; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.98-7.94 (m, 2 H), 7.58-7.55 (m, 1 H), 7.49-7.43 (m, 2 H), 2.95 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.79-1.69 (m, 2 H), 1.66-1.50 (m, 1 H), 1.30-1.23 (m, 2 H), 0.90 (d, J = 6.8 Hz, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 200.6, 137.1, 132.9, 128.6, 128.0, 38.8, 38.6, 27.9, 22.5, 22.2; **IR** (Film): ν = 3062, 2953, 2869, 1684, 1597, 1580, 1494, 1449, 1409 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 190 (5, M^+), 147 (4), 133 (6), 120 (71), 105 (100), 91 (3), 77 (47), 70 (2), 61 (2), 51 (12).

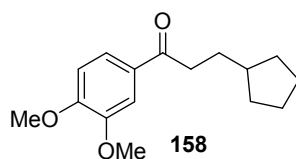
15.3.9 3-Cyclohexyl-1-phenylpropan-1-on (157)^[58]



Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) und Cyclohexanmethanol (31 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 20:1) als braunes Öl (29 mg, 53 %) erhalten.

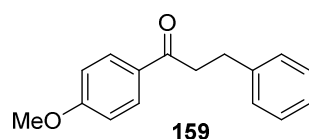
R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.62; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.98-7.94 (m, 2 H), 7.58-7.52 (m, 1 H), 7.49-7.43 (m, 2 H), 3.00-2.95 (m, 2 H), 1.80-1.60 (m, 7 H), 1.37-1.16 (m, 4 H), 1.02-0.85 (2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 200.9, 137.1, 132.9, 128.6, 128.1, 37.5, 36.2, 33.2, 31.8, 26.6, 26.3; **IR** (Film): ν = 3060, 2921, 2850, 1729, 1685, 1597, 1581, 1448, 1411 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 216 (4, M^+), 198 (3), 149 (2), 133 (20), 120 (100), 105 (84), 91 (5), 77 (42), 67 (6), 55 (13).

15.3.10 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-cyclopentylpropan-1-on (158)



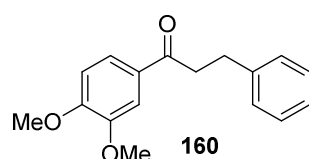
Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol (69 mg, 0.25 mmol) und Cyclopentanmethanol (27 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) als braunes Öl (35 mg, 53 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.49; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.60 (dd, J = 8.3 Hz, J = 2.3 Hz, 1 H), 7.54 (d, J = 1.9 Hz, 1 H), 6.89 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 3.95 (s, 3 H), 3.94 (s, 3 H), 2.96-2.91 (m, 2 H), 1.90-1.72 (m, 5 H), 1.65-1.49 (m, 4 H), 1.22-1.09 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 199.5, 153.1, 149.0, 130.3, 122.7, 110.2, 109.9, 56.1, 56.0, 39.9, 37.5, 32.6, 31.1, 25.2; **IR** (Film): ν = 2943, 2864, 1673, 1586, 1514, 1462, 1416 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 262 (1, M^+), 193 (4), 180 (100), 165 (63), 137 (6), 122 (4), 107 (4), 92 (4), 79 (9), 66 (3), 55 (7); **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 262.1569, gefunden: 262.1570.

15.3.11 1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylpropan-1-on (159)^[56]

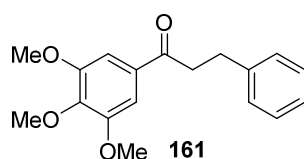
Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-(4-Methoxyphenyl)ethanol (62 mg, 0.25 mmol) und Benzylalkohol (28 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1) als brauner Feststoff (27 mg, 44 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.61; **¹H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.96-7.92 (m, 2 H), 7.36-7.17 (m, 4 H), 7.00-6.79 (m, 4 H), 3.86 (s, 3 H), 3.28-3.23 (m, 2 H), 3.08-3.03 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 198.0, 163.5, 141.5, 130.4, 129.7, 128.5 (2 C), 126.1, 115.3, 113.8, 55.5, 40.2, 30.4; **IR** (Film): ν = 3371, 3026, 2933, 2839, 2050, 1982, 1673, 1596, 1574, 1509, 1497, 1471, 1454, 1419 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 240 (14, M^+), 207 (7), 135 (100), 121 (3), 107 (5), 92 (10), 77 (21), 64 (5), 55(5).

15.3.12 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-phenylpropan-1-on (160)^[157]

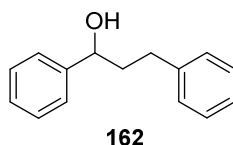
Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol (69 mg, 0.25 mmol) und Benzylalkohol (28 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) als brauner Feststoff (36 mg, 53 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.24; **¹H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.58 (dd, J = 8.3 Hz, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.53 (d, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.31-7.18 (m, 5 H), 6.87 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 3.94 (s, 3 H), 3.93 (s, 3 H), 3.29-3.24 (m, 2 H), 3.09-3.04 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 197.9, 153.2, 149.0, 141.4, 130.1, 128.5, 128.4, 126.1, 122.6, 110.1, 110.0, 56.1, 56.0, 40.0, 30.4; **IR** (Film): ν = 3002, 2934, 2838, 1672, 1585, 1513, 1452, 1416 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 270 (20, M^+), 239 (5), 165 (100), 151 (3), 137 (5), 122 (4), 107 (5), 91 (9), 77 (12), 65 (4), 51 (5).

15.3.13 1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-3-phenylpropan-1-on (161)

Entsprechend **AAV XVI** mit 2-Phenoxy-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethanol (71 mg, 0.25 mmol) und Benzylalkohol (28 μ l, 0.25 mmol). Das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 4:1) als braunes Öl (28 mg, 37 %) erhalten.

R_f (Petrolether/Ethylacetat 4:1) = 0.30; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.34-7.22 (m, 7 H), 3.91 (s, 3 H), 3.89 (s, 6 H), 3.30-3.24 (m, 2 H), 3.09-3.04 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 198.0, 153.1, 142.5, 141.4, 132.2, 128.6, 128.5, 126.2, 106.5, 61.0, 56.3, 40.4, 30.4; **IR** (Film): ν = 2938, 2837, 1677, 1584, 1504, 1454, 1412 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 300 (28, M^+), 269 (9), 207 (5), 195 (100), 181 (10), 168 (13), 153 (11), 137 (7), 122 (4), 109 (5), 91 (19), 77 (12), 66 (7), 51 (4). **HRMS** (ESI): berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 323.1259, gefunden: 323.1252.

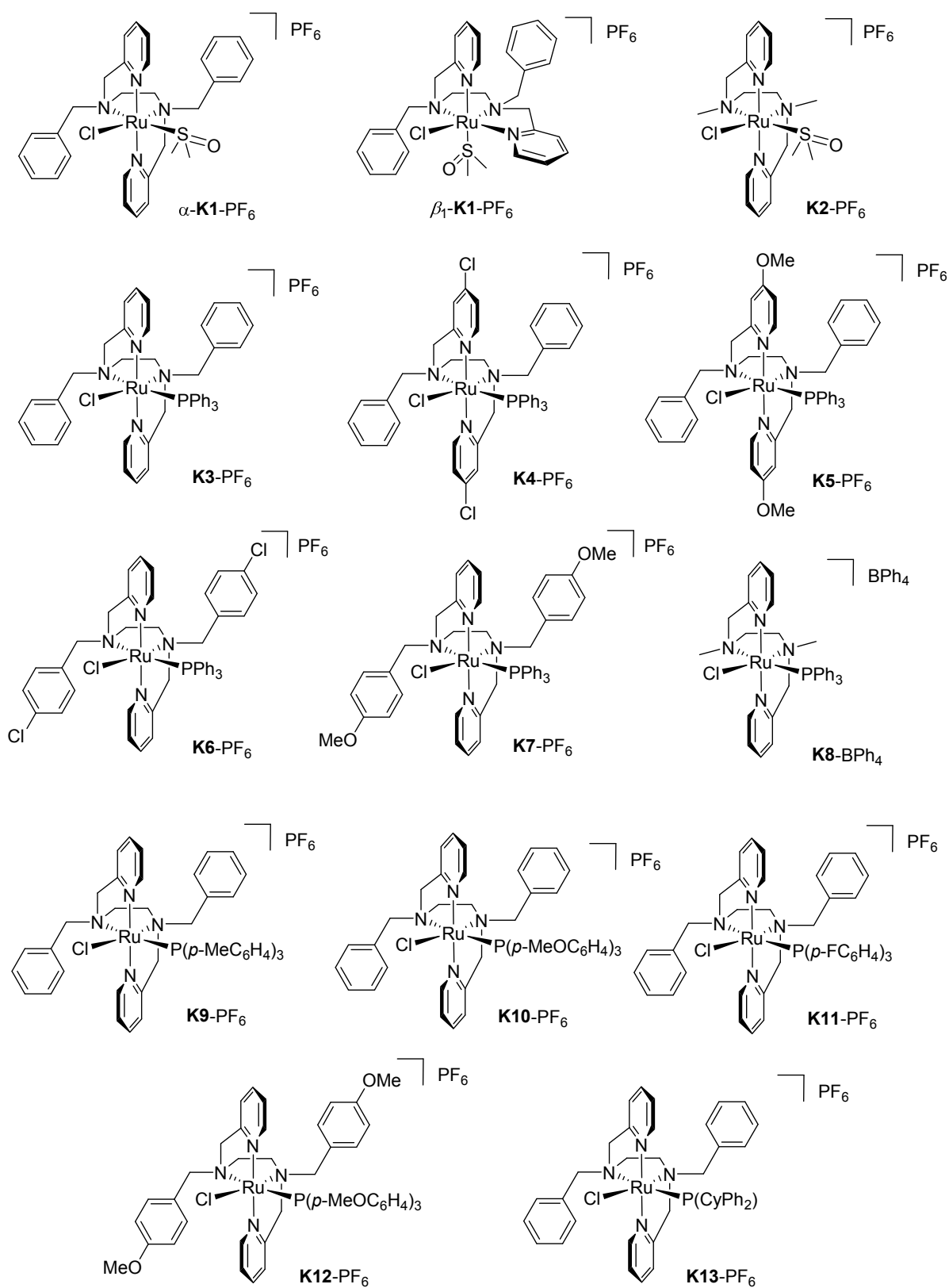
15.3.14 1,3-Diphenylpropan-1-ol (162)^[60]

KtAmylat (36 μ l, 0.063 mmol, 1.7 M in Toluol) und Ethylacetat (6 μ l, 0.063 mmol) wurden zu einer Suspension aus $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (12 mg, 0.013 mmol) in Toluol (0.5 ml) zugetropft. Anschließend wurde 2-Phenoxy-1-phenylethanol (54 mg, 0.25 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 8 h bei 140 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde KOH (14 mg, 0.250 mmol) und der entsprechende Benzylalkohol (26 μ l, 0.25 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde weitere 10 h bei 140°C erhitzt. Nach erneutem Abkühlen wurde KOH (28 mg, 0.5 mmol) und Isopropanol (500 μ l) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde noch einmal 24 h bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gewünschte Produkt wurde nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 10:1 bis 4:1) als gelbes Öl (16 mg, 30 %) erhalten.

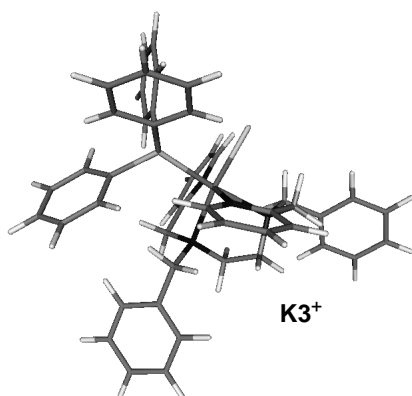
R_f (Petrolether/Ethylacetat 10:1) = 0.20; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.36-7.16 (m, 10 H), 4.69 (dd, $J = 7.9$ Hz, $J = 5.3$ Hz, 1 H), 2.83-2.61 (m, 2 H), 2.20-1.97 (m, 2 H), 1.83 (bs, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 144.5, 141.8, 128.5, 128.4 (2 C), 127.7, 125.9 (2 C), 73.9, 40.5, 32.1; **IR** (Film): ν = 3084, 3061, 2947, 1917, 2858, 1603, 1494, 1453 cm^{-1} ; **GC/MS** (EI, 70eV): m/z (%) = 212 (6, M^+), 194 (35), 179 (4), 165 (1), 133 (2), 121 (4), 107 (100), 91 (29), 79 (73), 65 (9), 51 (14).

III Anhang

16 Übersicht der hergestellten Ruthenium-Komplexe K1-PF₆ bis K13-PF₆



17 Koordinaten und Energien der berechneten Komplexgeometrien



GEO BP86/def2-SVP

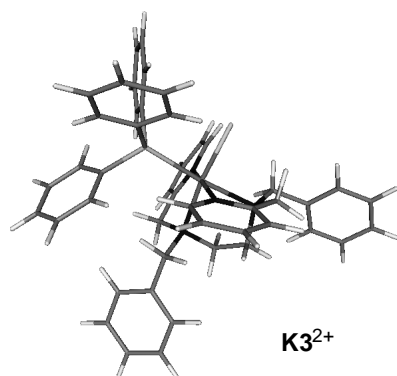
E [Hartree] = -2894.09443682740

SP BP86/def2-TZVP

E [Hartree] = -2896.50210164670

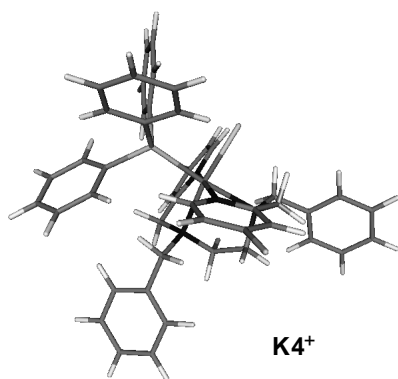
	x	y	z		x	y	z
Ru	7.493321	2.005264	3.690821	C	5.720561	0.448277	8.606653
Cl	8.770812	2.071293	1.607377	H	6.492990	-0.295268	8.352498
P	7.635901	4.367609	3.664976	C	6.943611	-0.812135	2.390703
N	6.082569	1.566431	5.320579	H	7.364478	-0.261011	1.527066
C	4.849163	2.333113	4.971134	H	5.870278	-0.554918	2.461342
H	3.977695	2.005310	5.576761	C	7.094441	-2.309994	2.194520
H	5.040966	3.401041	5.208320	C	8.184039	-2.837997	1.464921
N	7.620069	-0.222782	3.603372	H	8.927489	-2.155351	1.023836
C	5.777430	0.095142	5.208914	C	8.320743	-4.223113	1.274817
H	5.302177	-0.271122	6.141996	H	9.173942	-4.613983	0.699223
H	5.023276	-0.033616	4.407363	C	7.364458	-5.106375	1.806688
N	5.670643	2.100096	2.699373	H	7.468858	-6.191669	1.654539
C	7.023005	-0.700831	4.886465	C	6.265527	-4.595632	2.519017
H	7.782093	-0.577966	5.684681	H	5.502441	-5.278709	2.922769
H	6.793495	-1.786416	4.840171	C	6.131202	-3.209173	2.706502
N	9.237871	1.613712	4.776583	H	5.249176	-2.820835	3.241120
C	9.083372	-0.496379	3.573986	C	9.342446	5.131974	3.791872
H	9.305249	-1.569233	3.753136	C	9.504391	6.460119	4.251567
H	9.440283	-0.224618	2.558637	H	8.633994	7.044437	4.583506
C	4.562002	2.184205	3.501175	C	10.776006	7.056442	4.282065
C	3.263655	2.156734	2.974920	H	10.881165	8.091246	4.643203
H	2.403738	2.216751	3.657359	C	11.905188	6.339127	3.850022
C	3.082381	2.049623	1.585926	H	12.901464	6.807238	3.875562
H	2.071018	2.024488	1.154330	C	11.751871	5.024589	3.379121

C	4.219945	1.970726	0.768947	H	12.627729	4.457109	3.028120
H	4.136125	1.888858	-0.324037	C	10.481230	4.423796	3.348925
C	5.490022	2.003678	1.355573	H	10.363449	3.405004	2.950993
H	6.415723	1.962246	0.762482	C	7.041870	5.133910	2.064846
C	9.783471	0.369726	4.580764	C	7.960442	5.726262	1.168870
C	10.925515	-0.065589	5.268779	H	9.029831	5.756600	1.416626
H	11.310878	-1.077387	5.076462	C	7.525956	6.285095	-0.044849
C	11.553215	0.784755	6.190047	H	8.262782	6.740920	-0.724142
H	12.451440	0.460623	6.735543	C	6.163772	6.268681	-0.387881
C	10.990025	2.051545	6.404405	H	5.822532	6.714859	-1.334639
H	11.424287	2.761999	7.121751	C	5.241015	5.672915	0.487368
C	9.847421	2.419249	5.688758	H	4.170778	5.646414	0.230998
H	9.395711	3.405742	5.840327	C	5.676830	5.099973	1.694835
C	6.575519	1.916704	6.704748	H	4.928294	4.631348	2.348695
H	7.517475	1.356662	6.854634	C	6.744009	5.374208	4.980025
H	6.829420	2.990920	6.668464	C	5.590982	6.154326	4.740494
C	5.628568	1.646637	7.861926	H	5.183961	6.251231	3.725654
C	4.660157	2.602603	8.245471	C	4.956209	6.847922	5.788291
H	4.596689	3.561519	7.708000	H	4.060720	7.450125	5.570552
C	3.792337	2.356828	9.322751	C	5.465381	6.787363	7.094939
H	3.047564	3.115434	9.608278	H	4.970591	7.334735	7.911598
C	3.883621	1.151812	10.042032	C	6.626088	6.034298	7.346814
H	3.206313	0.960860	10.888491	H	7.053914	5.993976	8.360158
C	4.854529	0.199736	9.685330	C	7.252649	5.336256	6.302287
H	4.944861	-0.738092	10.254580	H	8.178211	4.784747	6.526431

**GEO BP86/def2-SVP***E* [Hartree] = -2893.88846174559**SP BP86/def2-TZVP***E* [Hartree] = -2896.29530842622

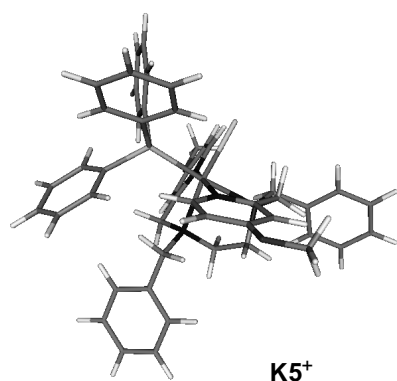
	x	y	z		x	y	z
Ru	7.519366	1.995758	3.693142	C	5.724479	0.410984	8.549959
Cl	8.706831	2.084151	1.673612	H	6.474092	-0.349964	8.280108
P	7.633304	4.441073	3.638458	C	6.968907	-0.834289	2.375907
N	6.078862	1.547737	5.285157	H	7.412723	-0.306653	1.510470
C	4.850657	2.339315	4.974782	H	5.899318	-0.557831	2.425731
H	3.989659	1.994465	5.582185	C	7.101714	-2.335678	2.208276
H	5.047827	3.398446	5.243821	C	8.202115	-2.891022	1.516372
N	7.633488	-0.240606	3.604009	H	8.968026	-2.229668	1.081310
C	5.756500	0.078216	5.166764	C	8.320110	-4.281039	1.353284
H	5.261994	-0.271383	6.095179	H	9.181064	-4.695639	0.807051
H	5.014227	-0.041876	4.353677	C	7.334635	-5.138589	1.873546
N	5.654849	2.137256	2.697682	H	7.424755	-6.227644	1.741849
C	7.003174	-0.722259	4.873778	C	6.224741	-4.599051	2.546416
H	7.742505	-0.614845	5.691818	H	5.439252	-5.262847	2.938531
H	6.769549	-1.804727	4.808597	C	6.108027	-3.208175	2.708166
N	9.265115	1.587915	4.796813	H	5.217180	-2.797257	3.210043
C	9.093528	-0.536634	3.608813	C	9.339282	5.173073	3.782123
H	9.288966	-1.607847	3.818591	C	9.478325	6.509260	4.228962
H	9.489148	-0.311917	2.596428	H	8.598201	7.088921	4.542049
C	4.555480	2.229986	3.506373	C	10.743305	7.116830	4.268919
C	3.255469	2.234304	2.984942	H	10.832583	8.156637	4.618206
H	2.399908	2.303024	3.671210	C	11.885104	6.404970	3.862465
C	3.069375	2.139529	1.597074	H	12.875811	6.883261	3.896175
H	2.056252	2.134983	1.169384	C	11.754413	5.082680	3.407552
C	4.199687	2.043142	0.773996	H	12.640484	4.519159	3.078419
H	4.111928	1.965752	0.318480	C	10.490864	4.469215	3.364690
C	5.472377	2.051766	1.354297	H	10.407398	3.441437	2.985377

H	6.382942	1.994692	0.742808	C	7.033739	5.159169	2.033863
C	9.793585	0.338077	4.608120	C	7.964074	5.727271	1.133406
C	10.938616	-0.083976	5.296351	H	9.033889	5.749050	1.379999
H	11.330037	-1.095360	5.118064	C	7.534444	6.277005	-0.085516
C	11.560077	0.782351	6.207345	H	8.276191	6.714781	-0.770465
H	12.458375	0.463790	6.756086	C	6.171481	6.275888	-0.424415
C	11.005655	2.053844	6.412092	H	5.835311	6.716306	-1.375260
H	11.444551	2.768409	7.121528	C	5.239464	5.705773	0.458187
C	9.868550	2.418109	5.687627	H	4.168848	5.695980	0.203926
H	9.423628	3.411027	5.815913	C	5.666100	5.139702	1.671212
C	6.608317	1.884432	6.673883	H	4.909764	4.693836	2.331689
H	7.533307	1.296083	6.811627	C	6.726355	5.366279	4.979708
H	6.884119	2.954059	6.641466	C	5.546944	6.112143	4.759753
C	5.658202	1.624771	7.827561	H	5.122282	6.210421	3.752857
C	4.722134	2.603780	8.232105	C	4.911493	6.776097	5.825215
H	4.680009	3.573491	7.712422	H	3.997150	7.355695	5.628047
C	3.858115	2.364923	9.313296	C	5.444271	6.715837	7.122614
H	3.138626	3.139697	9.618388	H	4.947246	7.241262	7.951855
C	3.921590	1.145865	10.011443	C	6.630297	5.995718	7.351221
H	3.246359	0.960803	10.860591	H	7.075453	5.960343	8.356799
C	4.860975	0.171380	9.631917	C	7.262256	5.327261	6.291342
H	4.929570	-0.776903	10.186096	H	8.211676	4.810035	6.495179

**GEO BP86/def2-SVP***E* [Hartree] = -3813.10650751714**SP BP86/def2-TZVP***E* [Hartree] = -3815.83316912593

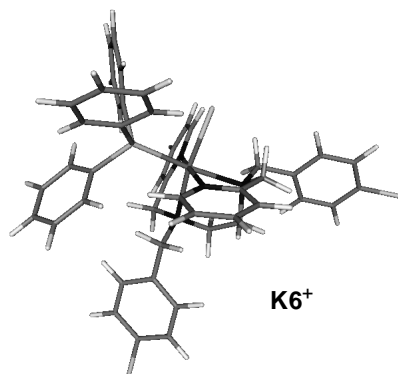
	x	y	z		x	y	z
Ru	7.493845	2.004316	3.691036	H	6.483659	-0.296232	8.352536
Cl	8.766283	2.069255	1.606193	C	6.945807	-0.814834	2.391420
P	7.635639	4.369574	3.665539	H	7.365338	-0.263532	1.527228
N	6.081302	1.564443	5.319712	H	5.872158	-0.559386	2.463627
C	4.847068	2.328950	4.970211	C	7.098533	-2.312465	2.196217
H	3.974830	1.999794	5.573523	C	8.188100	-2.839135	1.465632
H	5.035715	3.397891	5.205729	H	8.929842	-2.155872	1.022603
N	7.622363	-0.223880	3.604151	C	8.326724	-4.224204	1.276743
C	5.778353	0.092239	5.208268	H	9.179750	-4.614292	0.700416
H	5.302749	-0.273957	6.141095	C	7.372424	-5.108351	1.810650
H	5.024836	-0.039072	4.406481	C	6.273469	-4.598788	2.523776
N	5.674745	2.099200	2.699457	H	5.511888	-5.282689	2.928891
C	7.025639	-0.701780	4.887926	C	6.137126	-3.212434	2.710230
H	7.783127	-0.576602	5.687199	H	5.254946	-2.825096	3.245295
H	6.798089	-1.787729	4.842284	C	9.342784	5.130534	3.792910
N	9.238674	1.614791	4.773630	C	9.506394	6.456584	4.258201
C	9.084942	-0.498178	3.573288	H	8.637053	7.040572	4.593312
H	9.308157	-1.570264	3.753791	C	10.778794	7.051038	4.290337
H	9.442890	-0.226266	2.558245	H	10.885392	8.084126	4.655802
C	4.564802	2.181387	3.499004	C	11.906867	6.334185	3.854724
C	3.265777	2.155764	2.979246	H	12.903705	6.800897	3.881942
H	2.400180	2.213333	3.652831	C	11.751891	5.021975	3.377975
C	3.097187	2.052215	1.587098	H	12.626794	4.455104	3.023758
Cl	1.498186	2.016880	0.903874	C	10.480479	4.422954	3.345653
C	4.228872	1.973656	0.760467	H	10.361863	3.406339	2.942314
H	4.137943	1.895240	-0.331060	C	7.040427	5.131071	2.064690
C	5.492721	2.006039	1.355687	C	7.959401	5.715294	1.163908

H	6.415660	1.966052	0.757842	H	9.029406	5.743416	1.409347
C	9.785424	0.371660	4.576661	C	7.524053	6.268792	-0.051934
C	10.929521	-0.068889	5.254147	H	8.260933	6.718344	-0.735263
H	11.321276	-1.077961	5.067017	C	6.161153	6.254977	-0.392156
C	11.554077	0.791783	6.169495	H	5.819593	6.696801	-1.340777
Cl	12.981307	0.283531	7.022805	C	5.237759	5.668171	0.488481
C	10.998836	2.060814	6.395724	H	4.166823	5.645148	0.234826
H	11.442251	2.765426	7.111507	C	5.674301	5.100897	1.698312
C	9.853684	2.419040	5.682774	H	4.925136	4.641104	2.357772
H	9.406939	3.406632	5.841045	C	6.743681	5.373293	4.981477
C	6.571804	1.915655	6.705379	C	5.593941	6.158334	4.742120
H	7.512565	1.354160	6.857040	H	5.188779	6.260143	3.727064
H	6.825760	2.989823	6.668773	C	4.960504	6.851579	5.790955
C	5.621715	1.646261	7.859950	H	4.067580	7.457624	5.573571
C	4.653058	2.603078	8.240820	C	5.467958	6.785961	7.097992
H	4.591895	3.562409	7.703776	H	4.974200	7.333182	7.915338
C	3.781741	2.357617	9.315312	C	6.625735	6.028326	7.349601
H	3.036720	3.116695	9.598830	H	7.052419	5.984328	8.363229
C	3.869950	1.152244	10.034339	C	7.250827	5.330444	6.304152
C	4.841237	0.199515	9.680414	H	8.174567	4.775929	6.528328
H	4.929085	-0.738487	10.249722	H	7.478326	-6.193602	1.659365
C	5.710820	0.447556	8.604509	H	3.189879	0.961513	10.878607

**GEO BP86/def2-SVP** E [Hartree] = -3123.00014285319**SP BP86/def2-TZVP** E [Hartree] = -3125.66973020845

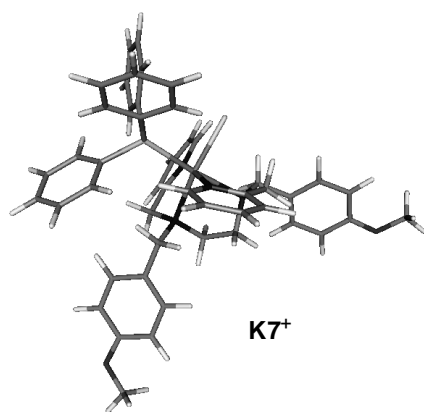
	x	y	z		x	y	z
Ru	7.543486	2.080888	3.649496	C	8.339003	-2.791693	1.475586
Cl	8.815540	2.194632	1.561561	H	9.073637	-2.108751	1.020315
P	7.612049	4.430073	3.641528	C	8.493572	-4.178625	1.312846
N	6.143313	1.600561	5.274680	H	9.351747	-4.569702	0.744756
C	4.872929	2.299342	4.912362	C	7.549392	-5.063873	1.862861
H	4.016421	1.929714	5.515078	H	7.668161	-6.150545	1.732416
H	5.003672	3.377721	5.141327	C	6.444381	-4.553511	2.565988
N	7.745161	-0.145802	3.565414	H	5.690800	-5.238357	2.984431
C	5.906024	0.115358	5.185607	C	6.292402	-3.165487	2.725977
H	5.457270	-0.258846	6.128516	H	5.407013	-2.777670	3.255446
H	5.148695	-0.059407	4.395743	C	9.292678	5.256732	3.725399
N	5.720254	2.103087	2.645218	C	9.403512	6.610782	4.121349
C	7.181129	-0.631468	4.860113	H	8.509676	7.174246	4.426971
H	7.941778	-0.466972	5.649072	C	10.649936	7.257763	4.119241
H	6.993997	-1.725978	4.829168	H	10.715204	8.312121	4.429745
N	9.312556	1.730377	4.735305	C	11.806084	6.564410	3.719022
C	9.215143	-0.371423	3.517861	H	12.783400	7.071748	3.719108
H	9.474492	-1.437449	3.689054	C	11.703746	5.223834	3.312709
H	9.551598	-0.082267	2.500277	H	12.601150	4.674928	2.987389
C	4.602117	2.128289	3.440632	C	10.456943	4.573317	3.313716
C	3.313302	2.033629	2.919863	H	10.377739	3.534266	2.962628
H	2.437739	2.044985	3.583907	C	6.948054	5.200417	2.067850
C	3.129604	1.919531	1.519969	C	7.820730	5.836369	1.155705
C	4.281444	1.900942	0.703283	H	8.894580	5.901535	1.375925
H	4.224802	1.819311	-0.389383	C	7.335651	6.393966	-0.039468
C	5.539113	1.999417	1.304985	H	8.038335	6.883933	-0.731222
H	6.463835	2.004456	0.708458	C	5.966568	6.332863	-0.348494

C	9.898776	0.512641	4.522778	H	5.585353	6.778893	-1.279998
C	11.062339	0.093061	5.181991	C	5.089715	5.689931	0.540450
H	11.459706	-0.905486	4.959682	H	4.015065	5.625998	0.310242
C	11.682232	0.953831	6.112506	C	5.577313	5.116710	1.727726
C	11.064826	2.202461	6.355118	H	4.864932	4.602866	2.387877
H	11.497616	2.901987	7.083339	C	6.730469	5.396186	4.996729
C	9.909702	2.536239	5.658945	C	5.492386	6.054362	4.823978
H	9.429998	3.504820	5.838418	H	5.014199	6.091653	3.836715
C	6.615004	1.998442	6.653326	C	4.858589	6.701626	5.901577
H	7.574191	1.473687	6.822201	H	3.895828	7.208760	5.734310
H	6.833613	3.079675	6.592465	C	5.452136	6.715457	7.173565
C	5.671625	1.724367	7.812709	H	4.958157	7.227230	8.013537
C	4.684077	2.666179	8.182390	C	6.693778	6.082124	7.359163
H	4.603074	3.616315	7.631529	H	7.185248	6.100046	8.343986
C	3.819929	2.418353	9.262182	C	7.319875	5.429623	6.285134
H	3.060081	3.166123	9.536518	H	8.306153	4.972890	6.457940
C	3.933736	1.225345	9.998175	C	1.621897	1.714681	-0.328510
H	3.259363	1.033043	10.846720	O	1.860483	1.832120	1.080754
C	4.923682	0.287724	9.655597	H	0.525399	1.665909	-0.448233
H	5.031953	-0.639905	10.238351	H	2.079542	0.789635	-0.736949
C	5.786216	0.538580	8.574620	H	2.013326	2.597440	-0.876008
H	6.574607	-0.191538	8.331339	C	13.460825	-0.579973	6.575903
C	7.072101	-0.764767	2.366744	O	12.804808	0.674855	6.800134
H	7.477856	-0.220641	1.491365	H	14.350321	-0.579730	7.230042
H	5.995716	-0.521315	2.439031	H	13.781441	-0.680998	5.517920
C	7.243095	-2.263550	2.195376	H	12.802943	-1.431278	6.849257

**GEO BP86/def2-SVP***E* [Hartree] = -3813.10975875893**SP BP86/def2-TZVP***E* [Hartree] = -3815.83646904845

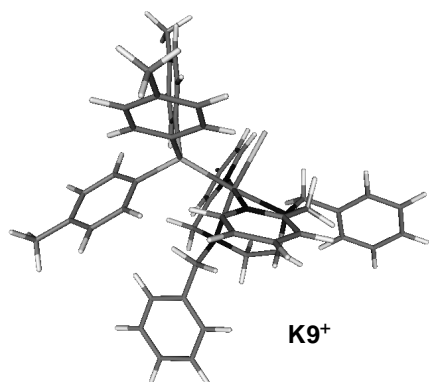
	x	y	z		x	y	z
Ru	7.492149	2.002485	3.692142	C	5.706996	0.460280	8.611018
Cl	8.768202	2.065791	1.608510	H	6.470939	-0.293950	8.364918
P	7.635682	4.364549	3.665675	C	6.940487	-0.813461	2.393786
N	6.081597	1.565059	5.322558	H	7.356807	-0.258266	1.530596
C	4.848349	2.332200	4.973321	H	5.866183	-0.561972	2.467896
H	3.976517	2.004511	5.578585	C	7.098281	-2.308955	2.190760
H	5.040655	3.400211	5.209838	C	8.184717	-2.829534	1.451998
N	7.617964	-0.226281	3.606334	H	8.924198	-2.145885	1.006745
C	5.775774	0.093821	5.211919	C	8.336956	-4.209518	1.249821
H	5.299810	-0.272406	6.144660	H	9.183805	-4.601750	0.669068
H	5.021503	-0.034903	4.410528	C	7.382909	-5.088915	1.790455
N	5.668795	2.097966	2.701290	Cl	7.562325	-6.815808	1.543978
C	7.021073	-0.703070	4.889963	C	6.280187	-4.603370	2.513322
H	7.780499	-0.579717	5.687727	H	5.530996	-5.300651	2.914235
H	6.791032	-1.788662	4.845815	C	6.146067	-3.218825	2.702959
N	9.237422	1.610211	4.777511	H	5.263043	-2.845716	3.245702
C	9.081157	-0.500489	3.576172	C	9.342345	5.128008	3.791624
H	9.303012	-1.573164	3.756789	C	9.504650	6.456452	4.250369
H	9.437673	-0.229352	2.560486	H	8.634539	7.041230	4.582259
C	4.560550	2.183005	3.503456	C	10.776390	7.052511	4.279832
C	3.261895	2.156409	2.978051	H	10.881946	8.087529	4.640200
H	2.402331	2.217348	3.660852	C	11.905202	6.334683	3.847661
C	3.079845	2.048995	1.589195	H	12.901565	6.802628	3.872400
H	2.068244	2.024467	1.158142	C	11.751459	5.019905	3.377594
C	4.216928	1.969210	0.771661	H	12.627027	4.452102	3.026428
H	4.132476	1.887290	-0.321266	C	10.480705	4.419330	3.348409
C	5.487352	2.001608	1.357593	H	10.362668	3.400330	2.951150

H	6.412602	1.959923	0.763820	C	7.040217	5.131376	2.066469
C	9.782334	0.366012	4.581984	C	7.958502	5.723923	1.170290
C	10.924605	-0.069706	5.269257	H	9.028033	5.753945	1.417441
H	11.309459	-1.081716	5.077011	C	7.523498	6.283364	-0.042951
C	11.553182	0.780650	6.189886	H	8.260072	6.739349	-0.722389
H	12.451638	0.456347	6.734901	C	6.161145	6.267396	-0.385281
C	10.990693	2.047730	6.404175	H	5.819519	6.714111	-1.331632
H	11.425775	2.758230	7.120971	C	5.238703	5.671390	0.490120
C	9.847916	2.415768	5.688967	H	4.168348	5.645178	0.234242
H	9.397066	3.402692	5.840223	C	5.674985	5.097766	1.697079
C	6.576864	1.916572	6.705163	H	4.926599	4.628768	2.350807
H	7.515173	1.351456	6.857591	C	6.744679	5.368842	4.983032
H	6.836725	2.989229	6.666572	C	5.587257	6.143500	4.746833
C	5.627992	1.656251	7.861996	H	5.176966	6.238722	3.733168
C	4.666503	2.618719	8.245265	C	4.951990	6.833832	5.796505
H	4.606246	3.579023	7.710545	H	4.053101	7.431827	5.581295
C	3.791884	2.390420	9.318525	C	5.464977	6.775501	7.101797
H	3.050374	3.147876	9.609098	H	4.969898	7.320515	7.919845
C	3.882692	1.181175	10.029816	C	6.630173	6.028187	7.350314
Cl	2.794641	0.884831	11.371671	H	7.061381	5.990366	8.362334
C	4.842136	0.212769	9.688677	C	7.257266	5.333306	6.303906
H	4.915501	-0.720163	10.265081	H	8.186541	4.786940	6.525358

**GEO BP86/def2-SVP** E [Hartree] = -3122.99452329451**SP BP86/def2-TZVP** E [Hartree] = -3125.66409817693

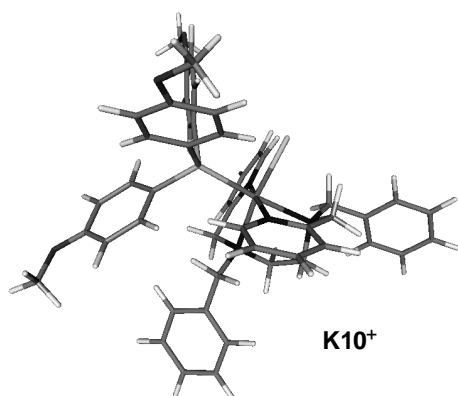
	x	y	z		x	y	z
Ru	7.442668	2.043414	3.666737	C	6.839906	-2.263480	2.212611
Cl	8.645287	2.068005	1.534763	C	7.869365	-2.844704	1.442494
P	7.654089	4.400708	3.627578	H	8.623248	-2.199743	0.963629
N	6.082194	1.655352	5.348376	C	7.955368	-4.232975	1.244566
C	4.860245	2.456908	5.041983	H	8.770921	-4.638439	0.630812
H	4.003213	2.157858	5.682274	C	6.986613	-5.083622	1.823209
H	5.091984	3.519759	5.266787	C	5.935860	-4.516989	2.583297
N	7.495160	-0.185580	3.585078	H	5.174600	-5.185961	3.011547
C	5.727611	0.194206	5.258959	C	5.868017	-3.132621	2.766932
H	5.280029	-0.150033	6.213934	H	5.022367	-2.717010	3.338536
H	4.938104	0.083090	4.489236	C	9.385399	5.116509	3.682050
N	5.589291	2.191046	2.743143	C	9.601095	6.444975	4.118145
C	6.935277	-0.640532	4.892914	H	8.760115	7.057726	4.473963
H	7.727530	-0.537344	5.661254	C	10.888976	7.005433	4.093936
H	6.671992	-1.718895	4.859172	H	11.036456	8.041216	4.437251
N	9.213268	1.599865	4.687270	C	11.981074	6.251378	3.630032
C	8.946010	-0.506823	3.499056	H	12.990159	6.691621	3.612790
H	9.139817	-1.586116	3.673039	C	11.773938	4.936260	3.182270
H	9.270901	-0.249651	2.469214	H	12.619861	4.340065	2.806397
C	4.513891	2.310782	3.584629	C	10.486761	4.371393	3.206767
C	3.196756	2.319442	3.106116	H	10.325445	3.352010	2.825988
H	2.364499	2.407183	3.819278	C	7.018740	5.179625	2.049447
C	2.961436	2.212550	1.725222	C	7.917937	5.737680	1.112725
H	1.934572	2.215234	1.331246	H	8.997056	5.735380	1.316497
C	4.065498	2.097695	0.867545	C	7.452056	6.303107	-0.086185
H	3.939393	2.014505	-0.221320	H	8.174553	6.731440	-0.798002

C	5.356630	2.095447	1.407240	C	6.077184	6.327671	-0.373588
H	6.258528	2.024732	0.780956	H	5.711787	6.778822	-1.308915
C	9.712202	0.339068	4.474524	C	5.172858	5.766112	0.542475
C	10.865758	-0.130064	5.119946	H	4.092753	5.771377	0.329772
H	11.211232	-1.153998	4.916558	C	5.639460	5.186551	1.735189
C	11.554596	0.702105	6.013780	H	4.903768	4.744507	2.421449
H	12.462425	0.351143	6.525747	C	6.847333	5.437653	4.974067
C	11.039436	1.986281	6.245480	C	5.704416	6.245360	4.781755
H	11.522616	2.684281	6.943567	H	5.255869	6.349154	3.785205
C	9.882067	2.387745	5.572921	C	5.132998	6.957894	5.853217
H	9.466606	3.387732	5.738953	H	4.243810	7.581147	5.672105
C	6.634754	1.996980	6.715397	C	5.697125	6.888825	7.136693
H	7.561826	1.405579	6.832345	H	5.251652	7.450101	7.972097
H	6.924605	3.061183	6.658373	C	6.849334	6.108488	7.340682
C	5.723550	1.767431	7.905360	H	7.319591	6.060567	8.334702
C	4.797751	2.755056	8.324789	C	7.412469	5.391957	6.272816
H	4.738659	3.714113	7.787005	H	8.332795	4.818033	6.458318
C	3.966892	2.552151	9.429942	C	7.996774	-7.063712	0.922927
H	3.253962	3.324576	9.754485	O	6.972735	-6.436643	1.695151
C	5.796123	0.578860	8.663020	H	7.788472	-8.148289	0.957249
H	6.530613	-0.197054	8.393048	H	9.005173	-6.872590	1.349487
C	6.752525	-0.762658	2.402546	H	7.977337	-6.722326	-0.134407
H	7.160104	-0.230919	1.520721	C	3.224820	0.044966	12.010151
H	5.693370	-0.463358	2.512373	O	3.192540	1.235910	11.223133
C	4.038727	1.344447	10.165983	H	2.461284	0.175405	12.798152
C	4.969994	0.355276	9.778095	H	4.218152	-0.102808	12.485925
H	5.066509	-0.583454	10.339729	H	2.973435	-0.851735	11.403570

**GEO BP86/def2-SVP** E [Hartree] = -3011.96361143843**SP BP86/def2-TZVP** E [Hartree] = -3014.49753741481

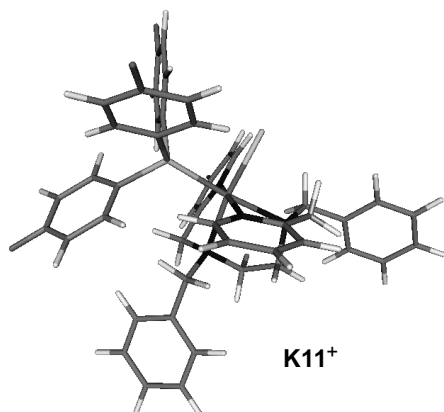
	x	y	z		x	y	z
Ru	7.490151	1.977940	3.688557	H	4.934764	-0.731803	10.263430
Cl	8.769607	2.034406	1.606059	C	5.712963	0.446169	8.610566
P	7.633744	4.341495	3.662237	H	6.486771	-0.297900	8.362219
N	6.077012	1.547929	5.318540	C	6.935191	-0.844611	2.398753
C	4.845450	2.315566	4.964763	H	7.358692	-0.297701	1.533652
H	3.972515	1.991655	5.570422	H	5.862513	-0.583757	2.466894
H	5.039748	3.384084	5.197799	C	7.081703	-2.343690	2.208186
N	7.611744	-0.253189	3.609737	C	8.171459	-2.877920	1.483358
C	5.768912	0.076965	5.212862	H	8.917916	-2.199208	1.041270
H	5.292199	-0.284555	6.147139	C	8.304726	-4.264212	1.299363
H	5.014924	-0.053166	4.411335	H	9.158220	-4.659882	0.727470
N	5.669848	2.075230	2.695238	C	7.344750	-5.142592	1.832681
C	7.012475	-0.723906	4.894129	C	10.779821	7.024736	4.254624
H	7.771462	-0.599716	5.692272	H	10.879067	8.063760	4.608339
H	6.779586	-1.809066	4.852857	C	11.927734	6.322319	3.824254
N	9.232623	1.586640	4.775921	C	13.296599	6.956755	3.879901
C	9.074382	-0.528867	3.582892	C	11.747733	5.002425	3.358975
H	9.295340	-1.601386	3.765708	H	12.618913	4.431312	2.999255
H	9.432423	-0.260433	2.566992	C	10.480223	4.398238	3.337644
C	4.559933	2.162317	3.495063	H	10.367647	3.378705	2.940016
C	3.262315	2.135312	2.966988	C	7.031938	5.108686	2.068334
H	2.401542	2.197408	3.648189	C	7.943085	5.707260	1.167924
C	3.082818	2.026584	1.577861	H	9.014026	5.739159	1.409663
H	2.072058	2.001838	1.144793	C	7.504472	6.270959	-0.038701
C	4.221650	1.946066	0.762738	H	8.245110	6.729931	-0.713506
H	4.139416	1.863510	-0.330324	C	6.139294	6.268100	-0.401393
C	5.490877	1.978139	1.351192	C	5.678526	6.885423	-1.700297

H	6.417593	1.935016	0.759818	C	5.233708	5.660042	0.491494
C	9.774815	0.339852	4.587343	H	4.160906	5.632843	0.242175
C	10.914067	-0.095837	5.279686	C	5.669447	5.080010	1.695232
H	11.296117	-1.110018	5.093265	H	4.916964	4.609798	2.343524
C	11.543276	0.757167	6.197572	C	6.749537	5.342764	4.982620
H	12.439261	0.432791	6.746636	C	5.586946	6.111071	4.759565
C	10.984526	2.027368	6.403224	H	5.160556	6.198754	3.751696
H	11.420630	2.740529	7.116799	C	4.960983	6.805286	5.811238
C	9.844311	2.395499	5.683816	H	4.055637	7.394829	5.594866
H	9.397608	3.385535	5.827260	C	5.471966	6.776095	7.124407
C	6.569714	1.904054	6.701158	C	4.820266	7.546558	8.246843
H	7.510927	1.343563	6.854305	C	6.646711	6.020734	7.345617
H	6.824737	2.977951	6.660047	H	7.090897	5.984748	8.353193
C	5.621329	1.639997	7.858606	C	7.267220	5.320873	6.302012
C	4.650478	2.596762	8.234096	H	8.197991	4.777713	6.525817
H	4.587203	3.552021	7.690105	H	3.191570	0.967961	10.882492
C	3.779895	2.355707	9.310248	H	7.446469	-6.228813	1.685357
H	3.032115	3.113925	9.588905	H	6.011877	7.940760	-1.784845
C	3.871149	1.155145	10.037010	H	4.575670	6.864600	-1.795514
C	4.844603	0.202625	9.688581	H	6.106145	6.347088	-2.572694
C	6.245653	-4.625721	2.540324	H	13.992352	6.493488	3.152918
H	5.479740	-5.304952	2.945241	H	13.747275	6.833879	4.889022
C	6.114856	-3.238098	2.721716	H	13.250234	8.045608	3.678627
H	5.232853	-2.844978	3.252874	H	4.739472	6.933329	9.167263
C	9.339429	5.099806	3.783339	H	5.423071	8.441528	8.513016
C	9.509863	6.429579	4.234704	H	3.807543	7.896647	7.968979
H	8.643098	7.019525	4.566858				

**GEO BP86/def2-SVP***E* [Hartree] = -3237.44527564706**SP BP86/def2-TZVP***E* [Hartree] = -3240.24595344133

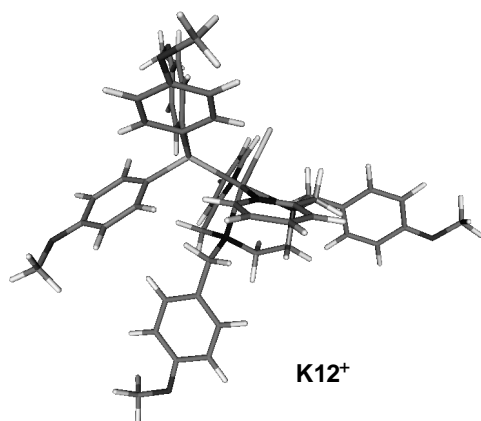
	x	y	z		x	y	z
Ru	7.485143	1.959556	3.715509	H	5.451991	-5.298917	2.799788
Cl	8.803155	2.047413	1.658548	C	6.101000	-3.231719	2.623850
P	7.637247	4.324447	3.745753	H	5.210918	-2.843200	3.144782
N	6.038876	1.504254	5.310284	C	9.342306	5.063507	3.909176
C	4.818955	2.286695	4.949261	C	9.519217	6.384773	4.394221
H	3.932434	1.955713	5.530798	H	8.653195	6.973106	4.730857
H	5.016291	3.348708	5.208400	C	10.785034	6.972848	4.448491
N	7.596299	-0.273749	3.595272	H	10.916505	7.998172	4.825748
C	5.724764	0.037927	5.167969	C	11.926049	6.257648	4.011314
H	5.226548	-0.339882	6.084510	O	13.113967	6.908339	4.106229
H	4.986877	-0.070985	4.348381	C	11.764969	4.946975	3.511331
N	5.685772	2.090481	2.691457	H	12.626158	4.366946	3.152861
C	6.969676	-0.764321	4.858411	C	10.485712	4.367622	3.464700
H	7.713705	-0.659163	5.673340	H	10.372690	3.357303	3.043946
H	6.731417	-1.847197	4.793423	H	8.940823	-2.178499	1.015800
N	9.205195	1.536577	4.825812	C	8.312884	-4.244556	1.226214
C	9.057536	-0.556183	3.591317	H	9.175350	-4.634762	0.664104
H	9.270579	-1.633097	3.757507	C	7.338787	-5.127065	1.726124
H	9.436128	-0.269997	2.587749	C	6.228677	-4.616713	2.421241
C	4.560825	2.166634	3.471532	C	7.059242	5.132478	2.166262
C	3.273506	2.158940	2.918301	C	7.986875	5.752344	1.292857
H	2.400234	2.210917	3.584288	H	9.054492	5.771873	1.550251
C	3.120036	2.082129	1.523893	C	7.577377	6.351702	0.098803
H	2.117677	2.072462	1.071058	H	8.307502	6.831850	-0.569827
C	4.274100	2.013307	0.729230	C	6.212271	6.358487	-0.269988
H	4.212619	1.954815	-0.366723	O	5.905864	6.977959	-1.440403
C	5.531994	2.024663	1.342286	C	5.272941	5.733617	0.578134

H	6.469790	1.988804	0.768139	H	4.205039	5.709503	0.323416
C	9.743233	0.289644	4.625200	C	5.704319	5.122089	1.768489
C	10.865942	-0.166174	5.331510	H	4.939414	4.636922	2.390922
H	11.244661	-1.179547	5.134279	C	6.739917	5.294472	5.077101
C	11.483074	0.665912	6.276460	C	5.583723	6.082161	4.856375
H	12.365997	0.325432	6.836840	H	5.173696	6.198128	3.844517
C	10.928975	1.936304	6.493625	C	4.947636	6.759106	5.903619
H	11.356178	2.633715	7.227917	H	4.053298	7.371507	5.714677
C	9.805048	2.324944	5.759471	C	5.453189	6.685696	7.221922
H	9.362997	3.315952	5.909851	O	4.773557	7.377561	8.170828
C	6.506881	1.828976	6.708874	C	6.619297	5.924082	7.462897
H	7.446062	1.266134	6.865825	H	7.061609	5.860500	8.466047
H	6.761253	2.903903	6.696310	C	7.236723	5.244753	6.400641
C	5.539159	1.536931	7.843455	H	8.161350	4.692188	6.626482
C	4.553767	2.478693	8.218806	H	3.059932	0.789472	10.809211
H	4.492045	3.443105	7.691190	H	7.438347	-6.211162	-1.562496
C	3.665419	2.210856	9.273914	C	4.541642	7.020810	-1.857307
H	2.906115	2.957719	9.552106	C	5.252084	7.351500	9.516642
C	3.753325	0.997779	9.980022	C	14.299340	6.242988	3.668311
C	4.740536	0.059531	9.631709	H	14.247907	5.987177	2.588248
H	4.827540	-0.884949	10.190424	H	14.487343	5.317317	4.253786
C	5.626229	0.329837	8.574377	H	15.130073	6.952326	3.834213
H	6.409733	-0.403938	8.325777	H	4.131154	6.000438	-2.018696
C	6.940256	-0.837317	2.360341	H	3.905807	7.557322	-1.120224
H	7.383692	-0.276411	1.514305	H	4.528445	7.571398	-2.815209
H	5.867889	-0.570924	2.412185	H	6.274239	7.780080	9.593972
C	7.081852	-2.333538	2.144522	H	4.552643	7.972560	10.104481
C	8.182694	-2.860937	1.431507	H	5.256992	6.319145	9.928290

**GEO BP86/def2-SVP***E* [Hartree] = -3191.59731879734**SP BP86/def2-TZVP***E* [Hartree] = -3194.37035914117

	x	y	z		x	y	z
Ru	7.488481	1.988530	3.696184	C	3.796037	2.329601	9.333701
Cl	8.767674	2.063804	1.613251	C	3.896272	1.128387	10.058094
P	7.624662	4.347647	3.668387	C	4.869468	0.178793	9.701071
N	6.079780	1.544130	5.325157	H	4.966351	-0.756001	10.274146
C	4.844902	2.309645	4.978400	H	3.049196	3.086226	9.618944
H	3.974393	1.979551	5.583998	C	5.729818	0.426082	8.617575
H	5.035449	3.377216	5.217997	H	6.504400	-0.315152	8.363315
N	7.618739	-0.237506	3.603241	C	6.940982	-0.824172	2.389736
C	5.777073	0.072309	5.211808	H	7.361753	-0.272153	1.526689
H	5.304755	-0.295955	6.145559	H	5.868040	-0.565924	2.461582
H	5.021356	-0.056751	4.411807	C	7.089194	-2.321700	2.190613
N	5.664665	2.081013	2.705461	C	8.177163	-2.850387	1.459191
C	7.023926	-0.720222	4.885856	H	8.922215	-2.168546	1.019556
H	7.783609	-0.598098	5.683591	C	8.309779	-4.235319	1.264983
H	6.796577	-1.806067	4.836644	H	9.161511	-4.626930	0.687760
N	9.235001	1.597385	4.779923	C	7.351090	-5.117349	1.794559
C	9.082375	-0.509746	3.571256	H	8.627310	7.023663	4.603136
H	9.305182	-1.582620	3.748847	C	10.765906	7.023271	4.346632
H	9.438037	-0.237073	2.555756	H	10.900564	8.048131	4.722033
C	4.556692	2.163714	3.508279	C	11.877902	6.282361	3.925249
C	3.257949	2.137503	2.982914	F	13.103765	6.838988	4.002779
H	2.398484	2.197229	3.665913	C	11.747679	4.982049	3.422454
C	3.075834	2.031893	1.593886	H	12.639970	4.434098	3.086210
H	2.064180	2.008016	1.162955	C	10.470545	4.402703	3.362580
C	4.212701	1.952733	0.775968	H	10.354716	3.390808	2.946150
H	4.127979	1.871450	-0.316968	C	7.025146	5.103832	2.069498

C	5.483262	1.985041	1.361749	C	7.940043	5.678630	1.158120
H	6.408218	1.944044	0.767452	H	9.011136	5.713727	1.397620
C	9.783354	0.355659	4.578196	C	7.511222	6.215382	-0.065668
C	10.929176	-0.078148	5.260970	H	8.224915	6.661139	-0.773647
H	11.317434	-1.087880	5.063812	C	6.147359	6.180402	-0.379326
C	11.556979	0.770957	6.183185	F	5.723948	6.698069	-1.551052
H	12.458345	0.448017	6.724134	C	5.209895	5.615911	0.493359
C	10.989858	2.034735	6.405075	H	4.145663	5.600201	0.217935
H	11.423625	2.743342	7.124511	C	5.658234	5.068982	1.705825
C	9.843810	2.400975	5.694333	H	4.908366	4.616413	2.369225
H	9.388589	3.385087	5.851480	C	6.732322	5.361205	4.975034
C	6.573726	1.892094	6.709389	C	5.597725	6.165466	4.725128
H	7.516423	1.332910	6.857315	H	5.205229	6.280544	3.706671
H	6.827202	2.966094	6.674079	C	4.953386	6.865150	5.760099
C	5.629640	1.620971	7.868528	H	4.071713	7.490998	5.559690
C	4.658117	2.573835	8.251654	C	5.458371	6.770175	7.061251
H	4.586835	3.529292	7.709244	F	4.844201	7.435189	8.058644
C	6.253891	-4.605706	2.508908	C	6.599850	6.008932	7.348945
H	5.488941	-5.287749	2.910827	H	6.993895	5.974332	8.374784
C	6.123573	-3.219483	2.700477	C	7.221776	5.310667	6.304310
H	5.242759	-2.830121	3.236358	H	8.135020	4.745072	6.541815
C	9.328268	5.111133	3.799334	H	3.223971	0.938641	10.908759
C	9.495336	6.432489	4.278141	H	7.452192	-6.202441	1.638935

**GEO BP86/def2-SVP** E [Hartree] = -3466.34500704202**SP BP86/def2-TZVP** E [Hartree] = -3469.40763180910

	x	y	z		x	y	z
Ru	7.522001	1.928097	3.830100	C	6.268894	-4.686381	2.726297
Cl	8.796188	1.975253	1.741819	H	5.520286	-5.381720	3.134380
P	7.661459	4.294090	3.795377	C	6.144554	-3.304749	2.901657
N	6.116437	1.507234	5.466793	H	5.267328	-2.918485	3.445549
C	4.884159	2.273995	5.115891	C	9.364440	5.048667	3.902187
H	4.013985	1.953378	5.727415	C	9.541561	6.385891	4.341064
H	5.081285	3.343312	5.343578	H	8.678421	6.978535	4.677771
N	7.639889	-0.304160	3.763153	C	10.803544	6.984515	4.348669
C	5.805281	0.036617	5.371714	H	10.935274	8.022424	4.689773
H	5.332782	-0.316606	6.311449	C	11.940314	6.263853	3.909484
H	5.047946	-0.098494	4.574181	O	13.124798	6.926359	3.956275
N	5.699414	2.023885	2.844742	C	11.778862	4.936469	3.456138
C	7.046483	-0.767692	5.052221	H	12.636543	4.351126	3.097816
H	7.808489	-0.640393	5.847070	C	10.503410	4.346869	3.456022
H	6.812508	-1.852921	5.016581	H	10.388870	3.322966	3.069957
N	9.267709	1.539675	4.911288	C	7.046844	5.054919	2.206142
C	9.101060	-0.582286	3.730797	C	7.953482	5.650559	1.294721
H	9.321415	-1.654454	3.917188	H	9.026126	5.681356	1.528866
H	9.454635	-0.319180	2.711835	C	7.516936	6.211114	0.091386
C	4.592196	2.115112	3.648121	H	8.231208	6.672407	-0.607002
C	3.292765	2.087210	3.124444	C	6.144526	6.201773	-0.249023
H	2.434462	2.152640	3.808494	O	5.811423	6.782785	-1.432106
C	3.108155	1.973248	1.736359	C	5.225544	5.601023	0.637786
H	2.095851	1.947106	1.306941	H	4.152643	5.565522	0.406487
C	4.244337	1.889168	0.917686	C	5.684097	5.028075	1.837229

H	4.158422	1.802003	-0.174756	H	4.934080	4.559339	2.489749
C	5.515583	1.922520	1.501568	C	6.786385	5.296531	5.117594
H	6.440496	1.876646	0.907540	C	5.620466	6.070542	4.900306
C	9.807080	0.290579	4.727944	H	5.188796	6.156980	3.894495
C	10.947425	-0.143352	5.419730	C	5.001199	6.770733	5.942432
H	11.326510	-1.159592	5.238336	H	4.098719	7.371955	5.756206
C	11.581381	0.713493	6.330848	C	5.534307	6.735245	7.251277
H	12.478001	0.390064	6.879484	O	4.868811	7.446863	8.196074
C	11.026260	1.986444	6.530087	C	6.710980	5.988596	7.487724
H	11.466227	2.703043	7.237873	H	7.174627	5.954634	8.482661
C	9.884531	2.352807	5.812127	C	7.311232	5.285619	6.430966
H	9.440793	3.345122	5.948941	H	8.244462	4.745336	6.651526
C	6.613448	1.871340	6.848476	O	3.167627	0.777007	11.284369
H	7.561533	1.320416	6.994254	O	7.403056	-6.569807	1.879722
H	6.859481	2.946992	6.798347	C	4.438977	6.805444	-1.822338
C	5.678929	1.601317	8.011692	C	5.375323	7.458953	9.531708
C	4.698069	2.538851	8.399383	C	14.305323	6.255445	3.513923
H	4.609722	3.491981	7.855018	H	14.232097	5.964115	2.444197
C	3.834645	2.305042	9.483083	H	14.513365	5.350685	4.124750
H	3.088313	3.065304	9.749412	H	15.134052	6.975566	3.638301
C	3.946566	1.104395	10.220648	H	4.030758	5.778400	-1.941766
C	4.938802	0.161935	9.859399	H	3.815084	7.362820	-1.090543
H	5.030504	-0.760064	10.452370	H	4.403438	7.324166	-2.797359
C	5.786152	0.412954	8.776246	H	6.395564	7.896620	9.576737
H	6.563461	-0.328211	8.530160	H	4.683579	8.090116	10.117961
C	6.956574	-0.905067	2.557876	H	5.396662	6.437619	9.969571
H	7.376167	-0.360651	1.689318	C	8.473240	-7.160792	1.142677
H	5.885046	-0.640407	2.631419	H	8.473949	-6.824638	0.083444
C	7.100591	-2.402326	2.373589	H	9.460079	-6.929896	1.598966
C	8.173388	-2.947928	1.637313	H	8.305044	-8.252366	1.176099
H	8.917357	-2.276908	1.179138	C	2.154152	1.691995	11.701852
C	8.316351	-4.332729	1.447996	H	2.587960	2.665356	12.017189
H	9.164491	-4.709967	0.861008	H	1.407213	1.867960	10.898016
C	7.362620	-5.216445	2.001266	H	1.652189	1.222192	12.566756

18 Röntgenstrukturdaten

Tabelle 22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **K3-PF₆**

Empirische Formel	C ₅₀ H ₅₃ Cl ₉ F ₆ N ₄ P ₂ Ru
Formelgewicht	1306.02
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Gitterkonstante	a = 9.6034(6) Å α = 93.924(4) b = 14.0883(8) Å β = 100.944(4) c = 20.3079(14) Å γ = 94.750(4)
Volumen	2678.4(3) Å ³
Z, Dichte (errechnet)	2, 1.619 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.863 mm ⁻¹
F(000)	1324
Kristallgröße	0.18 x 0.11 x 0.07 mm
Theta Bereich für Datensammlung	1.71 to 25.30 deg.
Bereich für Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 24
Gesammelte/unabhängige Reflexe	33457 / 9634 [R(int) = 0.0674]
Vervollständigung für Theta = 25.30	98.8 %
Max. und min. Transmission	0.7452 and 0.6828
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	9634 / 26 / 676
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1216
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1003, wR2 = 0.1326
Restelektronendichte	0.822 und -0.900 e.Å ⁻³

Tabelle 23: Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	8842(1)	1652(1)	1868(1)	10(1)
Cl(1)	9733(1)	1624(1)	825(1)	16(1)
P(1)	9119(1)	3321(1)	1884(1)	13(1)
N(1)	7723(4)	1418(3)	2680(2)	12(1)
C(1)	6442(5)	1957(3)	2529(3)	15(1)
N(2)	8729(4)	90(3)	1794(2)	11(1)
C(2)	7206(5)	370(3)	2601(3)	13(1)
N(3)	6728(4)	1657(3)	1385(2)	13(1)
C(3)	8356(5)	-200(3)	2436(3)	15(1)
N(4)	10861(4)	1398(3)	2396(2)	14(1)
C(4)	10214(5)	-137(3)	1770(3)	16(1)
C(5)	5789(5)	1779(3)	1801(3)	13(1)
C(6)	4343(5)	1721(3)	1551(3)	16(1)
C(7)	3824(5)	1585(3)	862(3)	20(1)
C(8)	4797(5)	1468(3)	452(3)	17(1)
C(9)	6221(5)	1500(3)	720(3)	13(1)
C(10)	11239(5)	500(3)	2294(3)	13(1)
C(11)	12440(5)	177(3)	2647(3)	16(1)
C(12)	13336(5)	792(3)	3150(3)	19(1)
C(13)	12971(5)	1695(4)	3262(3)	19(1)
C(14)	11767(5)	1987(3)	2882(3)	14(1)
C(15)	8514(5)	1696(3)	3388(3)	16(1)
C(16)	7640(6)	1666(4)	3923(3)	24(1)
C(17)	6999(6)	2480(5)	4104(3)	34(2)
C(18)	6146(7)	2457(6)	4582(3)	46(2)
C(19)	5922(7)	1626(6)	4883(3)	48(2)
C(20)	6551(7)	823(5)	4722(3)	40(2)
C(21)	7428(6)	838(4)	4250(3)	31(1)
C(22)	7721(5)	-390(3)	1185(3)	14(1)
C(23)	7694(5)	-1470(3)	1091(3)	16(1)
C(24)	8533(5)	-1875(3)	684(3)	20(1)
C(25)	8498(6)	-2868(4)	586(3)	29(1)
C(26)	7637(7)	-3446(4)	898(3)	31(2)
C(27)	6806(6)	-3045(4)	1295(3)	29(2)
C(28)	6812(6)	-2062(4)	1393(3)	23(1)
C(29)	10900(5)	3937(3)	1924(3)	16(1)
C(30)	11161(5)	4923(3)	2119(3)	23(1)
C(31)	12454(6)	5410(4)	2111(3)	26(1)
C(32)	13509(6)	4934(4)	1888(3)	24(1)
C(33)	13257(6)	3982(4)	1683(3)	25(1)
C(34)	11963(5)	3480(3)	1702(3)	18(1)
C(35)	8175(5)	3729(3)	1094(3)	13(1)
C(36)	8902(5)	4005(3)	596(3)	16(1)
C(37)	8176(5)	4245(3)	-21(3)	19(1)
C(38)	6712(6)	4212(3)	-144(3)	21(1)
C(39)	5970(5)	3936(3)	335(3)	18(1)
C(40)	6678(5)	3682(3)	941(3)	16(1)
C(41)	8590(5)	4100(3)	2548(3)	13(1)
C(42)	7519(6)	4714(4)	2444(3)	27(1)
C(43)	7231(7)	5291(4)	2968(3)	38(2)
C(44)	8017(7)	5286(4)	3603(3)	33(2)

C(45)	9087(6)	4686(4)	3726(3)	26(1)
C(46)	9377(6)	4107(3)	3202(3)	22(1)
P(2)	5391(2)	-2068(1)	3225(1)	26(1)
F(1)	5067(3)	-1351(2)	2650(2)	32(1)
F(2)	5173(4)	-2935(2)	2663(2)	44(1)
F(3)	5720(4)	-2784(3)	3801(2)	55(1)
F(4)	3751(4)	-2231(3)	3242(2)	62(1)
F(5)	7037(3)	-1928(3)	3207(2)	49(1)
F(6)	5587(5)	-1194(3)	3779(2)	70(1)
C(1S)	580(8)	7520(5)	3460(4)	56(2)
Cl(1S)	689(2)	8738(1)	3779(1)	53(1)
Cl(2S)	-13(2)	7338(1)	2606(1)	60(1)
C(2S)	2823(7)	8058(4)	805(4)	42(2)
Cl(3S)	2184(3)	7654(2)	1491(1)	33(1)
Cl(3X)	1696(14)	7644(12)	1272(8)	43(5)
Cl(4S)	3359(2)	9310(1)	939(1)	37(1)
C(3S)	1269(10)	2109(6)	5080(4)	69(2)
Cl(5S)	1449(2)	1022(1)	4661(1)	55(1)
Cl(6S)	1756(3)	3097(2)	4677(1)	49(1)
Cl(6X)	550(20)	3073(9)	4834(9)	133(6)
C(4S)	4126(16)	5304(8)	3874(7)	146(6)
Cl(7S)	4146(3)	4179(2)	3592(1)	101(1)
Cl(8S)	2825(8)	5360(5)	4667(4)	90(2)
Cl(8X)	2716(4)	5475(2)	4130(3)	84(1)

Tabelle 24: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]

Ru(1)-N(3)	2.081(4)	C(33)-C(34)	1.387(7)
Ru(1)-N(4)	2.101(4)	C(33)-H(33)	0.9500
Ru(1)-N(1)	2.161(4)	C(34)-H(34)	0.9500
Ru(1)-N(2)	2.187(4)	C(35)-C(36)	1.391(7)
Ru(1)-P(1)	2.3419(12)	C(35)-C(40)	1.408(7)
Ru(1)-Cl(1)	2.4286(13)	C(36)-C(37)	1.391(7)
P(1)-C(29)	1.838(5)	C(36)-H(36)	0.9500
P(1)-C(35)	1.840(5)	C(37)-C(38)	1.377(7)
P(1)-C(41)	1.852(5)	C(37)-H(37)	0.9500
N(1)-C(1)	1.493(6)	C(38)-C(39)	1.370(7)
N(1)-C(15)	1.502(6)	C(38)-H(38)	0.9500
N(1)-C(2)	1.505(5)	C(39)-C(40)	1.373(7)
C(1)-C(5)	1.487(7)	C(39)-H(39)	0.9500
C(1)-H(1A)	0.9900	C(40)-H(40)	0.9500
C(1)-H(1B)	0.9900	C(41)-C(42)	1.393(7)
N(2)-C(3)	1.490(6)	C(41)-C(46)	1.397(7)
N(2)-C(4)	1.496(6)	C(42)-C(43)	1.379(8)
N(2)-C(22)	1.499(6)	C(42)-H(42)	0.9500
C(2)-C(3)	1.493(6)	C(43)-C(44)	1.365(9)
C(2)-H(2A)	0.9900	C(43)-H(43)	0.9500
C(2)-H(2B)	0.9900	C(44)-C(45)	1.381(8)
N(3)-C(9)	1.342(6)	C(44)-H(44)	0.9500
N(3)-C(5)	1.359(6)	C(45)-C(46)	1.381(7)
C(3)-H(3A)	0.9900	C(45)-H(45)	0.9500
C(3)-H(3B)	0.9900	C(46)-H(46)	0.9500
N(4)-C(10)	1.359(6)	P(2)-F(4)	1.580(4)

N(4)-C(14)	1.364(6)	P(2)-F(6)	1.583(4)
C(4)-C(10)	1.493(7)	P(2)-F(5)	1.585(4)
C(4)-H(4A)	0.9900	P(2)-F(2)	1.586(4)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(24)-H(24)	0.9500
C(5)-C(6)	1.379(7)	C(25)-C(26)	1.380(8)
C(6)-C(7)	1.388(7)	C(25)-H(25)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500	C(26)-C(27)	1.366(8)
C(7)-C(8)	1.377(7)	C(26)-H(26)	0.9500
C(7)-H(7)	0.9500	C(27)-C(28)	1.385(7)
C(8)-C(9)	1.368(7)	C(27)-H(27)	0.9500
C(8)-H(8)	0.9500	C(28)-H(28)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(29)-C(34)	1.379(7)
C(10)-C(11)	1.367(7)	C(29)-C(30)	1.406(6)
C(11)-C(12)	1.400(7)	C(30)-C(31)	1.371(7)
C(11)-H(11)	0.9500	C(30)-H(30)	0.9500
C(12)-C(13)	1.363(7)	C(31)-C(32)	1.388(7)
C(12)-H(12)	0.9500	C(31)-H(31)	0.9500
C(13)-C(14)	1.373(7)	C(32)-C(33)	1.365(7)
C(13)-H(13)	0.9500	C(32)-H(32)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	P(2)-F(1)	1.599(3)
C(15)-C(16)	1.496(7)	P(2)-F(3)	1.600(4)
C(15)-H(15A)	0.9900	C(1S)-Cl(2S)	1.712(8)
C(15)-H(15B)	0.9900	C(1S)-Cl(1S)	1.781(7)
C(16)-C(21)	1.400(8)	C(1S)-H(1S1)	0.9900
C(16)-C(17)	1.404(8)	C(1S)-H(1S2)	0.9900
C(17)-C(18)	1.384(9)	C(2S)-Cl(3X)	1.666(9)
C(17)-H(17)	0.9500	C(2S)-Cl(3S)	1.736(7)
C(18)-C(19)	0.9500	C(2S)-Cl(4S)	1.783(5)
C(19)-C(20)	1.376(9)	C(2S)-H(2S1)	0.9900
C(19)-H(19)	0.9500	C(2S)-H(2S2)	0.9900
C(20)-C(21)	1.391(8)	C(3S)-Cl(6X)	1.641(9)
C(20)-H(20)	0.9500	C(3S)-Cl(6S)	1.738(8)
C(21)-H(21)	0.9500	C(3S)-Cl(5S)	1.738(8)
C(22)-C(23)	1.517(6)	C(3S)-H(3S1)	0.9900
C(22)-H(22A)	0.9900	C(3S)-H(3S2)	0.9900
C(22)-H(22B)	0.9900	C(4S)-Cl(8X)	1.571(15)
C(23)-C(24)	1.387(7)	C(4S)-Cl(7S)	1.651(12)
C(23)-C(28)	1.394(7)	C(4S)-Cl(8S)	2.220(15)
C(24)-C(25)	1.396(7)	C(4S)-H(4S1)	0.9900
		C(4S)-H(4S2)	0.9900
N(3)-Ru(1)-N(4)	169.66(14)	C(24)-C(23)-C(28)	119.3(4)
N(3)-Ru(1)-N(1)	78.19(15)	C(24)-C(23)-C(22)	119.5(4)
N(4)-Ru(1)-N(1)	96.31(15)	C(28)-C(23)-C(22)	121.1(5)
N(3)-Ru(1)-N(2)	93.06(14)	C(23)-C(24)-C(25)	119.9(5)
N(4)-Ru(1)-N(2)	77.42(14)	C(23)-C(24)-H(24)	120.0
N(1)-Ru(1)-N(2)	82.15(14)	C(25)-C(24)-H(24)	120.0
N(3)-Ru(1)-P(1)	89.31(10)	C(26)-C(25)-C(24)	120.1(5)
N(4)-Ru(1)-P(1)	100.51(11)	C(26)-C(25)-H(25)	120.0
N(1)-Ru(1)-P(1)	102.93(10)	C(24)-C(25)-H(25)	120.0
N(2)-Ru(1)-P(1)	174.75(11)	C(27)-C(26)-C(25)	119.8(5)
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	93.72(12)	C(27)-C(26)-H(26)	120.1
N(4)-Ru(1)-Cl(1)	90.10(11)	C(25)-C(26)-H(26)	120.1
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	167.32(10)	C(26)-C(27)-C(28)	121.0(5)
N(2)-Ru(1)-Cl(1)	88.62(11)	C(26)-C(27)-H(27)	119.5
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.55(4)	C(28)-C(27)-H(27)	119.5

C(29)-P(1)-C(35)	99.7(2)	C(27)-C(28)-C(23)	119.7(5)
C(29)-P(1)-C(41)	97.5(2)	C(27)-C(28)-H(28)	120.1
C(35)-P(1)-C(41)	104.0(2)	C(23)-C(28)-H(28)	120.1
C(29)-P(1)-Ru(1)	119.44(16)	C(34)-C(29)-C(30)	118.2(4)
C(35)-P(1)-Ru(1)	111.26(14)	C(34)-C(29)-P(1)	121.6(3)
C(41)-P(1)-Ru(1)	121.71(15)	C(30)-C(29)-P(1)	119.8(4)
C(1)-N(1)-C(15)	110.2(4)	C(31)-C(30)-C(29)	120.9(5)
C(1)-N(1)-C(2)	107.3(3)	C(31)-C(30)-H(30)	119.5
C(15)-N(1)-C(2)	109.9(4)	C(29)-C(30)-H(30)	119.5
C(1)-N(1)-Ru(1)	104.9(3)	C(30)-C(31)-C(32)	119.8(5)
C(15)-N(1)-Ru(1)	118.0(3)	C(30)-C(31)-H(31)	120.1
C(2)-N(1)-Ru(1)	106.0(3)	C(32)-C(31)-H(31)	120.1
C(5)-C(1)-N(1)	109.4(4)	C(33)-C(32)-C(31)	119.8(5)
C(5)-C(1)-H(1A)	109.8	C(33)-C(32)-H(32)	120.1
N(1)-C(1)-H(1A)	109.8	C(31)-C(32)-H(32)	120.1
C(5)-C(1)-H(1B)	109.8	C(32)-C(33)-C(34)	120.7(5)
N(1)-C(1)-H(1B)	109.8	C(32)-C(33)-H(33)	119.6
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.2	C(34)-C(33)-H(33)	119.6
C(3)-N(2)-C(4)	109.2(4)	C(29)-C(34)-C(33)	120.5(5)
C(3)-N(2)-C(22)	112.7(4)	C(29)-C(34)-H(34)	119.8
C(4)-N(2)-C(22)	109.6(4)	C(33)-C(34)-H(34)	119.8
C(3)-N(2)-Ru(1)	105.7(3)	C(36)-C(35)-C(40)	117.2(5)
C(4)-N(2)-Ru(1)	104.9(3)	C(36)-C(35)-P(1)	121.3(4)
C(22)-N(2)-Ru(1)	114.3(3)	C(40)-C(35)-P(1)	121.2(4)
C(3)-C(2)-N(1)	109.6(4)	C(37)-C(36)-C(35)	121.3(5)
C(3)-C(2)-H(2A)	109.8	C(37)-C(36)-H(36)	119.4
N(1)-C(2)-H(2A)	109.8	C(35)-C(36)-H(36)	119.4
C(3)-C(2)-H(2B)	109.8	C(38)-C(37)-C(36)	119.6(5)
N(1)-C(2)-H(2B)	109.8	C(38)-C(37)-H(37)	120.2
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.2	C(36)-C(37)-H(37)	120.2
C(9)-N(3)-C(5)	118.6(4)	C(39)-C(38)-C(37)	120.3(5)
C(9)-N(3)-Ru(1)	126.1(3)	C(39)-C(38)-H(38)	119.8
C(5)-N(3)-Ru(1)	115.1(3)	C(37)-C(38)-H(38)	119.8
N(2)-C(3)-C(2)	109.0(4)	C(38)-C(39)-C(40)	120.3(5)
N(2)-C(3)-H(3A)	109.9	C(38)-C(39)-H(39)	119.9
C(2)-C(3)-H(3A)	109.9	C(40)-C(39)-H(39)	119.9
N(2)-C(3)-H(3B)	109.9	C(39)-C(40)-C(35)	121.2(5)
C(2)-C(3)-H(3B)	109.9	C(39)-C(40)-H(40)	119.4
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.3	C(35)-C(40)-H(40)	119.4
C(10)-N(4)-C(14)	115.8(4)	C(42)-C(41)-C(46)	117.3(5)
C(10)-N(4)-Ru(1)	115.7(3)	C(42)-C(41)-P(1)	125.4(4)
C(14)-N(4)-Ru(1)	128.0(3)	C(46)-C(41)-P(1)	117.2(4)
C(10)-C(4)-N(2)	109.2(4)	C(43)-C(42)-C(41)	121.2(6)
C(10)-C(4)-H(4A)	109.8	C(43)-C(42)-H(42)	119.4
N(2)-C(4)-H(4A)	109.8	C(41)-C(42)-H(42)	119.4
C(10)-C(4)-H(4B)	109.8	C(44)-C(43)-C(42)	120.3(6)
N(2)-C(4)-H(4B)	109.8	C(44)-C(43)-H(43)	119.8
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.3	C(42)-C(43)-H(43)	119.8
N(3)-C(5)-C(6)	121.2(5)	C(43)-C(44)-C(45)	120.1(5)
N(3)-C(5)-C(1)	115.1(4)	C(43)-C(44)-H(44)	119.9
C(6)-C(5)-C(1)	123.7(4)	C(45)-C(44)-H(44)	119.9
C(5)-C(6)-C(7)	120.1(5)	C(46)-C(45)-C(44)	119.7(6)
C(5)-C(6)-H(6)	120.0	C(46)-C(45)-H(45)	120.2
C(7)-C(6)-H(6)	120.0	C(44)-C(45)-H(45)	120.2
C(8)-C(7)-C(6)	117.5(5)	C(45)-C(46)-C(41)	121.3(5)
C(8)-C(7)-H(7)	121.3	C(45)-C(46)-H(46)	119.3

C(6)-C(7)-H(7)	121.3	C(41)-C(46)-H(46)	119.3
C(9)-C(8)-C(7)	120.7(5)	F(4)-P(2)-F(6)	90.6(3)
C(9)-C(8)-H(8)	119.6	F(4)-P(2)-F(5)	178.8(2)
C(7)-C(8)-H(8)	119.6	F(6)-P(2)-F(5)	90.3(2)
N(3)-C(9)-C(8)	121.8(5)	F(4)-P(2)-F(2)	88.8(2)
N(3)-C(9)-H(9)	119.1	F(6)-P(2)-F(2)	179.0(3)
C(8)-C(9)-H(9)	119.1	F(5)-P(2)-F(2)	90.3(2)
N(4)-C(10)-C(11)	123.8(4)	F(4)-P(2)-F(1)	90.6(2)
N(4)-C(10)-C(4)	114.8(4)	F(6)-P(2)-F(1)	89.7(2)
C(11)-C(10)-C(4)	121.4(4)	F(5)-P(2)-F(1)	90.23(19)
C(10)-C(11)-C(12)	119.0(5)	F(2)-P(2)-F(1)	89.59(19)
C(10)-C(11)-H(11)	120.5	F(4)-P(2)-F(3)	89.6(2)
C(12)-C(11)-H(11)	120.5	F(6)-P(2)-F(3)	90.3(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.0(5)	F(5)-P(2)-F(3)	89.6(2)
C(13)-C(12)-H(12)	121.0	F(2)-P(2)-F(3)	90.4(2)
C(11)-C(12)-H(12)	121.0	F(1)-P(2)-F(3)	179.8(2)
C(12)-C(13)-C(14)	120.4(5)	Cl(2S)-C(1S)-Cl(1S)	113.6(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.8	Cl(2S)-C(1S)-H(1S1)	108.9
C(14)-C(13)-H(13)	119.8	Cl(1S)-C(1S)-H(1S1)	108.8
N(4)-C(14)-C(13)	122.9(4)	Cl(2S)-C(1S)-H(1S2)	108.8
N(4)-C(14)-H(14)	118.5	Cl(1S)-C(1S)-H(1S2)	108.9
C(13)-C(14)-H(14)	118.5	H(1S1)-C(1S)-H(1S2)	107.7
C(16)-C(15)-N(1)	116.0(4)	Cl(3X)-C(2S)-Cl(3S)	19.5(5)
C(16)-C(15)-H(15A)	108.3	Cl(3X)-C(2S)-Cl(4S)	115.6(7)
N(1)-C(15)-H(15A)	108.3	Cl(3S)-C(2S)-Cl(4S)	110.6(4)
C(16)-C(15)-H(15B)	108.3	Cl(3X)-C(2S)-H(2S1)	90.4
N(1)-C(15)-H(15B)	108.3	Cl(3S)-C(2S)-H(2S1)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.4	Cl(4S)-C(2S)-H(2S1)	109.5
C(21)-C(16)-C(17)	118.5(5)	Cl(3X)-C(2S)-H(2S2)	121.2
C(21)-C(16)-C(15)	121.6(5)	Cl(3S)-C(2S)-H(2S2)	109.5
C(17)-C(16)-C(15)	119.9(5)	Cl(4S)-C(2S)-H(2S2)	109.5
C(18)-C(17)-C(16)	120.8(6)	H(2S1)-C(2S)-H(2S2)	108.1
C(18)-C(17)-H(17)	119.6	Cl(6X)-C(3S)-Cl(6S)	43.6(8)
C(16)-C(17)-H(17)	119.6	Cl(6X)-C(3S)-Cl(5S)	133.1(8)
C(19)-C(18)-C(17)	119.6(6)	Cl(6S)-C(3S)-Cl(5S)	113.8(5)
C(19)-C(18)-H(18)	120.2	Cl(6X)-C(3S)-H(3S1)	65.5
C(17)-C(18)-H(18)	120.2	Cl(6S)-C(3S)-H(3S1)	108.8
C(20)-C(19)-C(18)	120.8(6)	Cl(5S)-C(3S)-H(3S1)	108.8
C(20)-C(19)-H(19)	119.6	Cl(6X)-C(3S)-H(3S2)	117.3
C(18)-C(19)-H(19)	119.6	Cl(6S)-C(3S)-H(3S2)	108.8
C(19)-C(20)-C(21)	120.3(6)	Cl(5S)-C(3S)-H(3S2)	108.8
C(19)-C(20)-H(20)	119.9	H(3S1)-C(3S)-H(3S2)	107.7
C(21)-C(20)-H(20)	119.9	Cl(8X)-C(4S)-Cl(7S)	111.9(7)
C(20)-C(21)-C(16)	119.9(6)	Cl(8X)-C(4S)-Cl(8S)	27.6(4)
C(20)-C(21)-H(21)	120.0	Cl(7S)-C(4S)-Cl(8S)	109.1(6)
C(16)-C(21)-H(21)	120.0	Cl(8X)-C(4S)-H(4S1)	83.8
N(2)-C(22)-C(23)	115.7(4)	Cl(7S)-C(4S)-H(4S1)	109.9
N(2)-C(22)-H(22A)	108.3	Cl(8S)-C(4S)-H(4S1)	109.9
C(23)-C(22)-H(22A)	108.3	Cl(8X)-C(4S)-H(4S2)	128.9
N(2)-C(22)-H(22B)	108.3	Cl(7S)-C(4S)-H(4S2)	109.9
C(23)-C(22)-H(22B)	108.3	Cl(8S)-C(4S)-H(4S2)	109.9
H(22A)-C(22)-H(22B)	107.4	H(4S1)-C(4S)-H(4S2)	108.3

Tabelle 25: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors ist definiert als: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	9(1)	9(1)	14(1)	1(1)	4(1)	2(1)
Cl(1)	16(1)	16(1)	17(1)	2(1)	8(1)	3(1)
P(1)	9(1)	10(1)	21(1)	2(1)	5(1)	3(1)
N(1)	12(2)	14(2)	11(2)	3(2)	1(2)	3(2)
C(1)	11(3)	15(2)	20(3)	-2(2)	9(2)	3(2)
N(2)	8(2)	11(2)	14(2)	5(2)	1(2)	3(2)
C(2)	15(3)	12(2)	11(3)	3(2)	2(2)	1(2)
N(3)	16(2)	8(2)	16(3)	3(2)	8(2)	-2(2)
C(3)	16(3)	14(2)	15(3)	4(2)	3(2)	1(2)
N(4)	10(2)	15(2)	17(3)	2(2)	5(2)	3(2)
C(4)	15(3)	13(2)	23(3)	0(2)	7(2)	6(2)
C(5)	13(3)	8(2)	20(3)	4(2)	6(2)	4(2)
C(6)	13(3)	13(2)	25(3)	7(2)	11(2)	2(2)
C(7)	13(3)	17(3)	28(4)	6(2)	-3(2)	-2(2)
C(8)	19(3)	14(2)	15(3)	2(2)	-2(2)	1(2)
C(9)	10(2)	11(2)	17(3)	3(2)	1(2)	1(2)
C(10)	10(2)	13(2)	18(3)	6(2)	6(2)	2(2)
C(11)	13(3)	16(2)	20(3)	6(2)	8(2)	7(2)
C(12)	9(3)	27(3)	22(3)	9(2)	4(2)	3(2)
C(13)	16(3)	30(3)	14(3)	7(2)	6(2)	3(2)
C(14)	13(3)	13(2)	18(3)	0(2)	6(2)	2(2)
C(15)	15(3)	17(2)	16(3)	-1(2)	5(2)	-1(2)
C(16)	17(3)	35(3)	15(3)	-2(3)	-3(2)	-2(2)
C(17)	30(3)	46(4)	26(4)	-11(3)	4(3)	10(3)
C(18)	38(4)	69(5)	27(4)	-18(4)	2(3)	21(4)
C(19)	28(4)	100(6)	22(4)	3(4)	10(3)	19(4)
C(20)	34(4)	67(5)	18(4)	11(3)	3(3)	-8(3)
C(21)	25(3)	47(4)	18(3)	3(3)	4(3)	1(3)
C(22)	16(3)	13(2)	12(3)	-1(2)	-1(2)	2(2)
C(23)	18(3)	11(2)	17(3)	-2(2)	-1(2)	0(2)
C(24)	22(3)	21(3)	15(3)	0(2)	-1(2)	2(2)
C(25)	34(3)	27(3)	25(4)	-8(3)	1(3)	15(3)
C(26)	49(4)	7(2)	32(4)	-5(2)	-5(3)	4(2)
C(27)	39(4)	12(3)	32(4)	0(3)	0(3)	-6(2)
C(28)	30(3)	22(3)	15(3)	-1(2)	3(3)	-2(2)
C(29)	17(3)	13(2)	17(3)	-2(2)	6(2)	0(2)
C(30)	15(3)	15(2)	40(4)	0(2)	9(3)	3(2)
C(31)	26(3)	13(2)	41(4)	3(2)	9(3)	-1(2)
C(32)	15(3)	22(3)	33(4)	10(3)	5(3)	-4(2)
C(33)	17(3)	26(3)	37(4)	2(3)	13(3)	5(2)
C(34)	16(3)	13(2)	26(3)	3(2)	5(2)	0(2)
C(35)	15(3)	4(2)	20(3)	-1(2)	5(2)	5(2)
C(36)	13(3)	11(2)	28(3)	2(2)	11(2)	5(2)
C(37)	21(3)	16(3)	21(3)	2(2)	6(3)	1(2)
C(38)	28(3)	15(2)	19(3)	6(2)	-4(3)	9(2)
C(39)	16(3)	10(2)	26(3)	0(2)	0(2)	4(2)
C(40)	15(3)	10(2)	27(3)	6(2)	8(2)	4(2)
C(41)	9(2)	10(2)	19(3)	3(2)	1(2)	0(2)
C(42)	29(3)	28(3)	28(4)	4(3)	8(3)	12(2)
C(43)	35(4)	38(4)	41(4)	-7(3)	9(3)	20(3)
C(44)	40(4)	26(3)	34(4)	-13(3)	15(3)	7(3)

C(45)	28(3)	26(3)	22(3)	-3(3)	1(3)	0(2)
C(46)	22(3)	17(3)	27(4)	-1(2)	6(3)	2(2)
P(2)	25(1)	24(1)	31(1)	4(1)	13(1)	-1(1)
F(1)	39(2)	23(2)	37(2)	10(2)	7(2)	(1)
F(2)	59(3)	25(2)	48(3)	0(2)	8(2)	8(2)
F(3)	61(3)	55(2)	49(3)	28(2)	8(2)	-11(2)
F(4)	32(2)	75(3)	90(4)	23(3)	36(2)	1(2)
F(5)	20(2)	79(3)	51(3)	29(2)	6(2)	-1(2)
F(6)	124(4)	47(2)	40(3)	-16(2)	37(3)	-18(2)
C(1S)	53(5)	56(4)	74(6)	21(4)	40(5)	20(4)
Cl(1S)	49(1)	49(1)	53(1)	14(1)	-11(1)	-5(1)
Cl(2S)	68(1)	48(1)	72(2)	7(1)	28(1)	18(1)
C(2S)	53(4)	20(3)	58(5)	0(3)	24(4)	-4(3)
Cl(3S)	43(1)	27(1)	28(1)	8(1)	4(1)	0(1)
Cl(3X)	35(6)	38(6)	57(7)	2(5)	14(5)	-1(5)
Cl(4S)	50(1)	19(1)	44(1)	-6(1)	23(1)	-5(1)
C(3S)	96(7)	75(6)	35(5)	12(4)	1(5)	21(5)
Cl(5S)	52(1)	61(1)	52(1)	19(1)	4(1)	11(1)
Cl(6S)	69(2)	48(1)	31(1)	3(1)	8(1)	14(1)
Cl(6X)	146(15)	129(13)	97(12)	-6(10)	-31(12)	-12(12)
C(4S)	183(15)	89(8)	152(13)	3(8)	23(11)	-42(9)
Cl(7S)	130(2)	71(2)	93(2)	30(1)	11(2)	-32(2)
Cl(8S)	94(5)	113(5)	49(4)	-4(4)	-4(4)	-21(4)
Cl(8X)	63(3)	42(2)	143(5)	7(3)	13(3)	-5(2)

Tabelle 26: Lageparameter der Wasserstoffatome (* 10⁴) und isotrope Temperaturfaktoren (Å² * 10³)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5741	1748	2802	18
H(1B)	6720	2650	2644	18
H(2A)	6941	178	3024	15
H(2B)	6351	247	2237	15
H(3A)	9207	-86	2803	18
H(3B)	8024	-890	2388	18
H(4A)	10313	-814	1855	19
H(4B)	10422	-38	1319	19
H(6)	3700	1773	1852	19
H(7)	2835	1574	680	24
H(8)	4477	1363	-21	20
H(9)	6870	1408	427	15
H(11)	12664	-456	2551	19
H(12)	14173	586	3407	23
H(13)	13554	2126	3604	23
H(14)	11556	2626	2960	17
H(15A)	9276	1266	3494	19
H(15B)	8982	2353	3406	19
H(17)	7154	3053	3896	41
H(18)	5717	3011	4701	55
H(19)	5325	1608	5207	58
H(20)	6386	254	4934	48
H(21)	7883	288	4149	37
H(22A)	7975	-120	781	17
H(22B)	6747	-229	1209	17

H(24)	9131	-1478	472	24
H(25)	9068	-3146	305	35
H(26)	7623	-4122	836	38
H(27)	6215	-3447	1508	35
H(28)	6217	-1793	1665	27
H(30)	10431	5255	2259	27
H(31)	12626	6072	2258	31
H(32)	14404	5270	1879	28
H(33)	13977	3660	1525	30
H(34)	11807	2816	1562	22
H(36)	9912	4031	680	20
H(37)	8689	4431	-356	23
H(38)	6215	4381	-563	25
H(39)	4960	3920	249	21
H(40)	6147	3470	1262	20
H(42)	6976	4736	2003	33
H(43)	6482	5694	2887	45
H(44)	7827	5695	3960	40
H(45)	9621	4672	4170	31
H(46)	10127	3706	3288	27
H(1S1)	1535	7288	3575	67
H(1S2)	-71	7134	3684	67
H(2S1)	2070	7926	394	51
H(2S2)	3646	7711	735	51
H(3S1)	265	2125	5128	83
H(3S2)	1864	2154	5538	83
H(4S1)	3715	5675	3499	176
H(4S2)	5111	5590	4061	176

Tabelle 27: Torsionswinkel [°]

N(3)-Ru(1)-P(1)-C(29)	-154.9(2)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	3.1(7)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(29)	28.3(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.0(7)
N(1)-Ru(1)-P(1)-C(29)	127.3(2)	C(5)-N(3)-C(9)-C(8)	0.6(6)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(29)	-38.0(13)	Ru(1)-N(3)-C(9)-C(8)	176.5(3)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(29)	-61.2(2)	C(7)-C(8)-C(9)-N(3)	0.8(7)
N(3)-Ru(1)-P(1)-C(35)	-39.6(2)	C(14)-N(4)-C(10)-C(11)	0.2(7)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(35)	143.6(2)	Ru(1)-N(4)-C(10)-C(11)	-172.9(4)
N(1)-Ru(1)-P(1)-C(35)	-117.3(2)	C(14)-N(4)-C(10)-C(4)	178.7(4)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(35)	77.3(13)	Ru(1)-N(4)-C(10)-C(4)	5.7(5)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(35)	54.15(17)	N(2)-C(4)-C(10)-N(4)	-35.3(6)
N(3)-Ru(1)-P(1)-C(41)	83.4(2)	N(2)-C(4)-C(10)-C(11)	143.3(4)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(41)	-93.4(2)	N(4)-C(10)-C(11)-C(12)	0.9(7)
N(1)-Ru(1)-P(1)-C(41)	5.7(2)	C(4)-C(10)-C(11)-C(12)	-177.5(4)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(41)	-159.6(12)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.7(7)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(41)	177.18(19)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.7(7)
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(1)	-32.7(3)	C(10)-N(4)-C(14)-C(13)	-1.7(7)
N(4)-Ru(1)-N(1)-C(1)	156.2(3)	Ru(1)-N(4)-C(14)-C(13)	170.4(4)
N(2)-Ru(1)-N(1)-C(1)	-127.5(3)	C(12)-C(13)-C(14)-N(4)	2.0(8)
P(1)-Ru(1)-N(1)-C(1)	53.8(3)	C(1)-N(1)-C(15)-C(16)	50.4(5)
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(1)	-83.8(6)	C(2)-N(1)-C(15)-C(16)	-67.7(5)
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(15)	-155.7(3)	Ru(1)-N(1)-C(15)-C(16)	170.7(3)
N(4)-Ru(1)-N(1)-C(15)	33.1(3)	N(1)-C(15)-C(16)-C(21)	89.8(6)
N(2)-Ru(1)-N(1)-C(15)	109.5(3)	N(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-89.6(6)
P(1)-Ru(1)-N(1)-C(15)	-69.2(3)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.7(8)

Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(15)	153.1(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	177.7(5)
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(2)	80.7(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.0(9)
N(4)-Ru(1)-N(1)-C(2)	-90.4(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.9(10)
N(2)-Ru(1)-N(1)-C(2)	-14.1(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.0(10)
P(1)-Ru(1)-N(1)-C(2)	167.2(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-1.8(9)
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(2)	29.6(7)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	2.6(8)
C(15)-N(1)-C(1)-C(5)	172.0(4)	C(15)-C(16)-C(21)-C(20)	-176.8(5)
C(2)-N(1)-C(1)-C(5)	-68.4(5)	C(3)-N(2)-C(22)-C(23)	-63.4(5)
Ru(1)-N(1)-C(1)-C(5)	44.1(4)	C(4)-N(2)-C(22)-C(23)	58.4(5)
N(3)-Ru(1)-N(2)-C(3)	-93.3(3)	Ru(1)-N(2)-C(22)-C(23)	175.8(3)
N(4)-Ru(1)-N(2)-C(3)	82.7(3)	N(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-94.8(6)
N(1)-Ru(1)-N(2)-C(3)	-15.6(3)	N(2)-C(22)-C(23)-C(28)	86.9(6)
P(1)-Ru(1)-N(2)-C(3)	149.9(11)	C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.6(8)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)-C(3)	173.1(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-179.0(5)
N(3)-Ru(1)-N(2)-C(4)	151.4(3)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.5(8)
N(4)-Ru(1)-N(2)-C(4)	-32.7(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.8(9)
N(1)-Ru(1)-N(2)-C(4)	-131.0(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.1(9)
P(1)-Ru(1)-N(2)-C(4)	34.6(14)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-1.0(9)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)-C(4)	57.7(3)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	1.3(8)
N(3)-Ru(1)-N(2)-C(22)	31.3(3)	C(22)-C(23)-C(28)-C(27)	179.7(5)
N(4)-Ru(1)-N(2)-C(22)	-152.8(3)	C(35)-P(1)-C(29)-C(34)	-97.1(5)
N(1)-Ru(1)-N(2)-C(22)	108.9(3)	C(41)-P(1)-C(29)-C(34)	157.3(5)
P(1)-Ru(1)-N(2)-C(22)	-85.5(13)	Ru(1)-P(1)-C(29)-C(34)	24.2(5)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)-C(22)	-62.4(3)	C(35)-P(1)-C(29)-C(30)	76.3(5)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	154.4(4)	C(41)-P(1)-C(29)-C(30)	-29.4(5)
C(15)-N(1)-C(2)-C(3)	-85.8(5)	Ru(1)-P(1)-C(29)-C(30)	-162.5(4)
Ru(1)-N(1)-C(2)-C(3)	42.7(4)	C(34)-C(29)-C(30)-C(31)	-2.2(8)
N(4)-Ru(1)-N(3)-C(9)	-100.5(9)	P(1)-C(29)-C(30)-C(31)	-175.8(5)
N(1)-Ru(1)-N(3)-C(9)	-159.2(4)	C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	2.0(9)
N(2)-Ru(1)-N(3)-C(9)	-77.9(4)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.4(9)
P(1)-Ru(1)-N(3)-C(9)	97.4(3)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.9(9)
Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(9)	10.9(3)	C(30)-C(29)-C(34)-C(33)	0.9(8)
N(4)-Ru(1)-N(3)-C(5)	75.5(10)	P(1)-C(29)-C(34)-C(33)	174.3(4)
N(1)-Ru(1)-N(3)-C(5)	16.8(3)	C(32)-C(33)-C(34)-C(29)	0.6(9)
N(2)-Ru(1)-N(3)-C(5)	98.1(3)	C(29)-P(1)-C(35)-C(36)	25.5(4)
P(1)-Ru(1)-N(3)-C(5)	-86.5(3)	C(41)-P(1)-C(35)-C(36)	125.8(4)
Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(5)	-173.0(3)	Ru(1)-P(1)-C(35)-C(36)	-101.5(4)
C(4)-N(2)-C(3)-C(2)	156.2(4)	C(29)-P(1)-C(35)-C(40)	-161.0(4)
C(22)-N(2)-C(3)-C(2)	-81.8(4)	C(41)-P(1)-C(35)-C(40)	-60.7(4)
Ru(1)-N(2)-C(3)-C(2)	43.7(4)	Ru(1)-P(1)-C(35)-C(40)	72.0(4)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-60.1(5)	C(40)-C(35)-C(36)-C(37)	1.3(7)
N(3)-Ru(1)-N(4)-C(10)	39.2(11)	P(1)-C(35)-C(36)-C(37)	175.2(4)
N(1)-Ru(1)-N(4)-C(10)	96.4(3)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	0.2(7)
N(2)-Ru(1)-N(4)-C(10)	15.9(3)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-0.6(7)
P(1)-Ru(1)-N(4)-C(10)	-159.1(3)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-0.6(7)
Cl(1)-Ru(1)-N(4)-C(10)	-72.6(3)	C(38)-C(39)-C(40)-C(35)	2.2(7)
N(3)-Ru(1)-N(4)-C(14)	-132.9(8)	C(36)-C(35)-C(40)-C(39)	-2.5(7)
N(1)-Ru(1)-N(4)-C(14)	-75.7(4)	P(1)-C(35)-C(40)-C(39)	-176.4(4)
N(2)-Ru(1)-N(4)-C(14)	-156.1(4)	C(29)-P(1)-C(41)-C(42)	112.4(4)
P(1)-Ru(1)-N(4)-C(14)	28.8(4)	C(35)-P(1)-C(41)-C(42)	10.4(5)
Cl(1)-Ru(1)-N(4)-C(14)	115.3(4)	Ru(1)-P(1)-C(41)-C(42)	-116.0(4)
C(3)-N(2)-C(4)-C(10)	-68.0(5)	C(29)-P(1)-C(41)-C(46)	-64.2(4)
C(22)-N(2)-C(4)-C(10)	168.2(4)	C(35)-P(1)-C(41)-C(46)	-166.2(4)
Ru(1)-N(2)-C(4)-C(10)	45.0(4)	Ru(1)-P(1)-C(41)-C(46)	67.4(4)
C(9)-N(3)-C(5)-C(6)	1.5(6)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-1.2(8)
Ru(1)-N(3)-C(5)-C(6)	-174.8(3)	P(1)-C(41)-C(42)-C(43)	-177.9(4)

C(9)-N(3)-C(5)-C(1)	-179.5(4)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	1.4(9)
Ru(1)-N(3)-C(5)-C(1)	4.1(5)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-1.4(9)
N(1)-C(1)-C(5)-N(3)	-33.6(5)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	1.4(8)
N(1)-C(1)-C(5)-C(6)	145.3(4)	C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	-1.3(8)
N(3)-C(5)-C(6)-C(7)	-3.4(7)	C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	1.2(7)
C(1)-C(5)-C(6)-C(7)	177.8(4)	P(1)-C(41)-C(46)-C(45)	178.1(4)

Tabelle 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **K7-PF₆**

Empirische Formel	C ₅₆ H ₆₉ Cl F ₆ N ₄ O ₄ P ₂ Ru
Formelgewicht	1174.61
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2(1)/c
Gitterkonstante	a = 14.9817(9) Å α = 90 b = 15.8919(8) Å β = 100.032(4) c = 23.3936(13) Å γ = 90
Volumen	5484.6(5) Å ³
Z, Dichte (errechnet)	4, 1.423 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.463 mm ⁻¹
F(000)	2440
Kristallgröße	0.20 x 0.15 x 0.13 mm
Theta Bereich für Datensammlung	1.56 to 28.38 deg.
Bereich für Indizes	-19 ≤ h ≤ 19, -21 ≤ k ≤ 21, -31 ≤ l ≤ 31
Gesammelte/unabhängige Reflexe	93222 / 13643 [R(int) = 0.0590]
Vervollständigung für Theta = 28.38	99.3 %
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.6947
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	13643 / 57 / 710
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0446, wR2 = 0.1038
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0827, wR2 = 0.1149
Restelektronendichte	1.376 and -0.666 e.Å ⁻³

Tabelle 29: Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	4261(1)	2481(1)	2385(1)	16(1)
P(1)	3460(1)	2100(1)	3108(1)	20(1)
Cl(1)	4963(1)	1118(1)	2529(1)	25(1)
N(1)	3931(2)	3784(1)	2242(1)	16(1)
O(1)	1567(2)	7241(1)	1584(1)	43(1)
C(1)	4547(2)	4121(2)	1853(1)	18(1)
N(2)	5011(2)	2680(1)	1674(1)	18(1)
C(2)	4662(2)	3485(2)	1393(1)	19(1)
O(2)	8146(2)	2775(2)	79(1)	48(1)
N(3)	5238(2)	3048(1)	3002(1)	20(1)
C(3)	4748(2)	1974(2)	1264(1)	20(1)
N(4)	3361(2)	2029(1)	1664(1)	17(1)
C(4)	4185(2)	4198(2)	2819(1)	18(1)
C(5)	5081(2)	3870(2)	3111(1)	19(1)
C(6)	5701(2)	4351(2)	3479(1)	24(1)
C(7)	6494(2)	3990(2)	3749(1)	29(1)
C(8)	6654(2)	3153(2)	3647(1)	32(1)
C(9)	6016(2)	2705(2)	3272(1)	26(1)
C(10)	3750(2)	1822(2)	1199(1)	20(1)
C(11)	3258(2)	1490(2)	696(1)	25(1)
C(12)	2338(2)	1357(2)	654(1)	29(1)
C(13)	1933(2)	1603(2)	1115(1)	27(1)
C(14)	2454(2)	1934(2)	1605(1)	21(1)
C(15)	2958(2)	3942(2)	1992(1)	20(1)
C(16)	2656(2)	4847(2)	1912(1)	20(1)
C(17)	2380(2)	5302(2)	2358(1)	24(1)
C(18)	2033(2)	6108(2)	2271(1)	29(1)
C(19)	1938(2)	6463(2)	1727(2)	29(1)
C(20)	2211(2)	6025(2)	1268(2)	33(1)
C(21)	2565(2)	5224(2)	1368(1)	28(1)
C(22)	1331(3)	7739(2)	2038(2)	47(1)
C(23)	6024(2)	2690(2)	1866(1)	22(1)
C(24)	6583(2)	2697(2)	1388(1)	24(1)
C(25)	6893(2)	3448(2)	1180(2)	35(1)
C(26)	7419(2)	3452(2)	753(2)	39(1)
C(27)	7644(2)	2699(2)	512(2)	34(1)
C(28)	7356(2)	1947(2)	715(1)	30(1)
C(29)	6836(2)	1949(2)	1148(1)	25(1)
C(30)	8503(3)	2010(3)	-113(2)	50(1)
C(31)	2725(2)	1165(2)	2985(1)	27(1)
C(32)	2112(2)	999(2)	3358(1)	35(1)
C(33)	1598(3)	277(2)	3305(2)	44(1)
C(34)	1677(3)	-301(2)	2873(2)	42(1)
C(35)	2288(3)	-153(2)	2502(2)	36(1)
C(36)	2816(2)	572(2)	2561(1)	28(1)
C(37)	2662(2)	2847(2)	3361(1)	21(1)
C(38)	2875(2)	3369(2)	3842(1)	26(1)
C(39)	2256(2)	3957(2)	3975(1)	33(1)
C(40)	1414(2)	4031(2)	3640(2)	37(1)
C(41)	1188(2)	3522(2)	3156(2)	35(1)
C(42)	1802(2)	2937(2)	3016(1)	29(1)

C(43)	4232(2)	1761(2)	3771(1)	29(1)
C(44)	4761(2)	2323(2)	4138(1)	28(1)
C(45)	5370(3)	2044(2)	4612(1)	41(1)
C(46)	5487(4)	1184(3)	4714(2)	67(2)
C(47)	4994(4)	629(2)	4342(2)	74(2)
C(48)	4363(3)	903(2)	3876(1)	48(1)
P(2)	5000	0	0	25(1)
F(1)	3987(1)	-144(1)	108(1)	36(1)
F(2)	5298(2)	286(1)	660(1)	44(1)
F(3)	5239(2)	-954(1)	179(1)	43(1)
P(3)	0	0	0	33(1)
F(4)	-930(2)	108(2)	235(2)	50(1)
F(5)	490(2)	-343(2)	601(1)	74(1)
F(6)	287(2)	933(2)	186(2)	65(1)
F(4A)	-1077(10)	245(8)	-250(7)	72(4)
F(5A)	210(9)	907(8)	-224(6)	50(3)
F(6A)	-15(11)	386(9)	599(6)	73(4)
O(1X)	223(2)	2472(2)	1745(1)	44(1)
C(1X)	-320(2)	1736(3)	1668(2)	48(1)
C(2X)	-100(2)	3105(3)	1337(2)	50(1)
C(3X)	80(3)	1091(3)	2105(2)	54(1)
C(4X)	529(3)	3837(3)	1418(2)	67(1)
O(1Y)	1604(4)	3790(4)	-266(2)	143(2)
C(1Y)	2466(4)	3533(3)	11(2)	71(1)
C(3Y)	3078(6)	4213(5)	-26(3)	135(3)
C(2Y)	1017(7)	3072(6)	-327(4)	165(4)
C(4Y)	328(12)	2862(14)	-857(7)	172(8)
C(4Y1)	286(15)	3794(13)	-408(12)	226(11)

Tabelle 30: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Ru(1)-N(3)	2.073(2)	C(28)-H(28)	0.9500
Ru(1)-N(4)	2.095(2)	C(29)-H(29)	0.9500
Ru(1)-N(1)	2.140(2)	C(30)-H(30A)	0.9800
Ru(1)-N(2)	2.185(2)	C(30)-H(30B)	0.9800
Ru(1)-P(1)	2.3175(7)	C(30)-H(30C)	0.9800
Ru(1)-Cl(1)	2.4059(7)	C(31)-C(36)	1.393(4)
P(1)-C(31)	1.842(3)	C(31)-C(32)	1.398(4)
P(1)-C(43)	1.846(3)	C(32)-C(33)	1.375(4)
P(1)-C(37)	1.854(3)	C(32)-H(32)	0.9500
N(1)-C(4)	1.490(3)	C(33)-C(34)	1.387(5)
N(1)-C(15)	1.495(3)	C(33)-H(33)	0.9500
N(1)-C(1)	1.504(3)	C(34)-C(35)	1.386(5)
O(1)-C(19)	1.372(3)	C(34)-H(34)	0.9500
O(1)-C(22)	1.417(4)	C(35)-C(36)	1.391(4)
C(1)-C(2)	1.507(4)	C(35)-H(35)	0.9500
C(1)-H(1A)	0.9900	C(36)-H(36)	0.9500
C(1)-H(1B)	0.9900	C(37)-C(38)	1.391(4)
N(2)-C(3)	1.485(3)	C(37)-C(42)	1.403(4)
N(2)-C(2)	1.491(3)	C(38)-C(39)	1.389(4)
N(2)-C(23)	1.506(3)	C(38)-H(38)	0.9500
C(2)-H(2A)	0.9900	C(39)-C(40)	1.369(5)
C(2)-H(2B)	0.9900	C(39)-H(39)	0.9500
O(2)-C(27)	1.368(4)	C(40)-C(41)	1.385(5)
O(2)-C(30)	1.432(5)	C(44)-C(45)	1.380(4)

N(3)-C(9)	1.341(4)	C(44)-H(44)	0.9500
N(3)-C(5)	1.361(3)	C(45)-C(46)	1.392(5)
C(3)-C(10)	1.497(4)	C(45)-H(45)	0.9500
C(3)-H(3A)	0.9900	C(46)-C(47)	1.363(6)
C(3)-H(3B)	0.9900	C(46)-H(46)	0.9500
N(4)-C(14)	1.350(3)	C(47)-C(48)	1.382(5)
N(4)-C(10)	1.358(3)	C(47)-H(47)	0.9500
C(4)-C(5)	1.491(4)	C(48)-H(48)	0.9500
C(4)-H(4A)	0.9900	P(2)-F(2)	1.5957(19)
C(4)-H(4B)	0.9900	P(2)-F(2)#1	1.5957(19)
C(5)-C(6)	1.381(4)	P(2)-F(3)	1.5962(17)
C(6)-C(7)	1.370(4)	P(2)-F(3)#1	1.5963(17)
C(6)-H(6)	0.9500	P(2)-F(1)#1	1.5979(18)
C(7)-C(8)	1.380(4)	P(2)-F(1)	1.5979(18)
C(7)-H(7)	0.9500	P(3)-F(6A)	1.534(12)
C(8)-C(9)	1.377(4)	P(3)-F(6A)#2	1.534(12)
C(8)-H(8)	0.9500	P(3)-F(5)	1.566(3)
C(9)-H(9)	0.9500	P(3)-F(5)#2	1.566(3)
C(10)-C(11)	1.380(4)	P(3)-F(5A)#2	1.583(12)
C(11)-C(12)	1.381(4)	P(3)-F(5A)	1.583(12)
C(11)-H(11)	0.9500	P(3)-F(6)#2	1.584(3)
C(12)-C(13)	1.382(4)	P(3)-F(6)	1.584(3)
C(12)-H(12)	0.9500	P(3)-F(4)#2	1.593(2)
C(13)-C(14)	1.375(4)	P(3)-F(4)	1.593(2)
C(13)-H(13)	0.9500	P(3)-F(4A)#2	1.663(14)
C(14)-H(14)	0.9500	P(3)-F(4A)	1.663(14)
C(15)-C(16)	1.510(4)	O(1X)-C(2X)	1.412(5)
C(15)-H(15A)	0.9900	O(1X)-C(1X)	1.418(4)
C(15)-H(15B)	0.9900	C(1X)-C(3X)	1.498(6)
C(16)-C(17)	1.390(4)	C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(16)-C(21)	1.391(4)	C(1X)-H(1X2)	0.9900
C(17)-C(18)	1.385(4)	C(2X)-C(4X)	1.489(6)
C(17)-H(17)	0.9500	C(2X)-H(2X1)	0.9900
C(18)-C(19)	1.378(4)	C(2X)-H(2X2)	0.9900
C(18)-H(18)	0.9500	C(3X)-H(3X1)	0.9800
C(19)-C(20)	1.398(4)	C(3X)-H(3X2)	0.9800
C(20)-C(21)	1.383(4)	C(3X)-H(3X3)	0.9800
C(20)-H(20)	0.9500	C(4X)-H(4X1)	0.9800
C(21)-H(21)	0.9500	C(4X)-H(4X2)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800	C(4X)-H(4X3)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800	O(1Y)-C(1Y)	1.401(7)
C(22)-H(22C)	0.9800	O(1Y)-C(2Y)	1.432(7)
C(23)-C(24)	1.508(4)	C(1Y)-C(3Y)	1.431(8)
C(23)-H(23A)	0.9900	C(1Y)-H(1Y1)	0.9900
C(23)-H(23B)	0.9900	C(1Y)-H(1Y2)	0.9900
C(24)-C(29)	1.395(4)	C(3Y)-H(3Y1)	0.9800
C(24)-C(25)	1.398(4)	C(3Y)-H(3Y2)	0.9800
C(25)-C(26)	1.377(5)	C(3Y)-H(3Y3)	0.9800
C(25)-H(25)	0.9500	C(2Y)-C(4Y)	1.506(9)
C(26)-C(27)	1.388(5)	C(2Y)-C(4Y1)	1.575(10)
C(26)-H(26)	0.9500	C(2Y)-H(2Y1)	0.9900
C(27)-C(28)	1.382(5)	C(2Y)-H(2Y2)	0.9900
C(40)-H(40)	0.9500	C(4Y)-H(4Y1)	0.9800
C(41)-C(42)	1.385(4)	C(4Y)-H(4Y2)	0.9800
C(41)-H(41)	0.9500	C(4Y)-H(4Y3)	0.9800
C(42)-H(42)	0.9500	C(4Y1)-H(4Y4)	0.9800

C(43)-C(44)	1.388(4)	C(4Y1)-H(4Y5)	0.9800
C(43)-C(48)	1.394(4)	C(4Y1)-H(4Y6)	0.9800
C(28)-C(29)	1.382(4)		
N(3)-Ru(1)-N(4)	170.64(9)	C(42)-C(37)-P(1)	117.5(2)
N(3)-Ru(1)-N(1)	78.73(9)	C(39)-C(38)-C(37)	120.9(3)
N(4)-Ru(1)-N(1)	96.19(8)	C(39)-C(38)-H(38)	119.6
N(3)-Ru(1)-N(2)	94.15(9)	C(37)-C(38)-H(38)	119.6
N(4)-Ru(1)-N(2)	77.33(8)	C(40)-C(39)-C(38)	121.0(3)
N(1)-Ru(1)-N(2)	82.93(8)	C(40)-C(39)-H(39)	119.5
N(3)-Ru(1)-P(1)	89.89(7)	C(38)-C(39)-H(39)	119.5
N(4)-Ru(1)-P(1)	98.98(6)	C(39)-C(40)-C(41)	119.2(3)
N(1)-Ru(1)-P(1)	103.39(6)	C(39)-C(40)-H(40)	120.4
N(2)-Ru(1)-P(1)	173.08(6)	C(41)-C(40)-H(40)	120.4
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	93.14(6)	C(40)-C(41)-C(42)	120.4(3)
N(4)-Ru(1)-Cl(1)	90.46(6)	C(40)-C(41)-H(41)	119.8
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	167.36(6)	C(42)-C(41)-H(41)	119.8
N(2)-Ru(1)-Cl(1)	88.09(6)	C(41)-C(42)-C(37)	120.9(3)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.09(3)	C(41)-C(42)-H(42)	119.5
C(31)-P(1)-C(43)	99.49(14)	C(37)-C(42)-H(42)	119.5
C(31)-P(1)-C(37)	99.46(13)	C(44)-C(43)-C(48)	118.2(3)
C(43)-P(1)-C(37)	105.24(13)	C(44)-C(43)-P(1)	122.6(2)
C(31)-P(1)-Ru(1)	117.96(10)	C(48)-C(43)-P(1)	118.8(2)
C(43)-P(1)-Ru(1)	111.20(11)	C(45)-C(44)-C(43)	121.1(3)
C(37)-P(1)-Ru(1)	120.69(9)	C(45)-C(44)-H(44)	119.4
C(4)-N(1)-C(15)	111.0(2)	C(43)-C(44)-H(44)	119.4
C(4)-N(1)-C(1)	107.7(2)	C(44)-C(45)-C(46)	119.9(3)
C(15)-N(1)-C(1)	111.2(2)	C(44)-C(45)-H(45)	120.0
C(4)-N(1)-Ru(1)	105.72(15)	C(46)-C(45)-H(45)	120.0
C(15)-N(1)-Ru(1)	114.00(15)	C(47)-C(46)-C(45)	119.2(4)
C(1)-N(1)-Ru(1)	106.83(15)	C(47)-C(46)-H(46)	120.4
C(19)-O(1)-C(22)	117.6(3)	C(45)-C(46)-H(46)	120.4
N(1)-C(1)-C(2)	110.6(2)	C(46)-C(47)-C(48)	121.3(3)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.5	C(46)-C(47)-H(47)	119.3
C(2)-C(1)-H(1A)	109.5	C(48)-C(47)-H(47)	119.3
N(1)-C(1)-H(1B)	109.5	C(47)-C(48)-C(43)	120.2(3)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.5	C(47)-C(48)-H(48)	119.9
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1	C(43)-C(48)-H(48)	119.9
C(3)-N(2)-C(2)	109.3(2)	F(2)-P(2)-F(2)#1	180.0
C(3)-N(2)-C(23)	109.9(2)	F(2)-P(2)-F(3)	90.27(11)
C(2)-N(2)-C(23)	112.3(2)	F(2)#1-P(2)-F(3)	89.74(11)
C(3)-N(2)-Ru(1)	105.64(16)	F(2)-P(2)-F(3)#1	89.74(11)
C(2)-N(2)-Ru(1)	105.82(15)	F(2)#1-P(2)-F(3)#1	90.26(11)
C(23)-N(2)-Ru(1)	113.61(17)	F(3)-P(2)-F(3)#1	180.0
N(2)-C(2)-C(1)	109.6(2)	F(2)-P(2)-F(1)#1	89.90(10)
N(2)-C(2)-H(2A)	109.8	F(2)#1-P(2)-F(1)#1	90.10(10)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.8	F(3)-P(2)-F(1)#1	90.07(10)
N(2)-C(2)-H(2B)	109.8	F(3)#1-P(2)-F(1)#1	89.93(10)
C(1)-C(2)-H(2B)	109.8	F(2)-P(2)-F(1)	90.10(10)
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.2	F(2)#1-P(2)-F(1)	89.90(10)
C(27)-O(2)-C(30)	116.2(3)	F(3)-P(2)-F(1)	89.94(10)
C(9)-N(3)-C(5)	117.7(2)	F(3)#1-P(2)-F(1)	90.06(10)
C(9)-N(3)-Ru(1)	127.05(19)	F(1)#1-P(2)-F(1)	180.0
C(5)-N(3)-Ru(1)	115.11(18)	F(6A)-P(3)-F(6A)#2	180.0(11)
N(2)-C(3)-C(10)	109.5(2)	F(6A)-P(3)-F(5)	53.0(6)

N(2)-C(3)-H(3A)	109.8	F(6A)#2-P(3)-F(5)	127.0(6)
C(10)-C(3)-H(3A)	109.8	F(6A)-P(3)-F(5)#2	127.0(6)
N(2)-C(3)-H(3B)	109.8	F(6A)#2-P(3)-F(5)#2	53.0(6)
C(10)-C(3)-H(3B)	109.8	F(5)-P(3)-F(5)#2	180.00(14)
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.2	F(6A)-P(3)-F(5A)#2	91.5(7)
C(14)-N(4)-C(10)	117.1(2)	F(6A)#2-P(3)-F(5A)#2	88.5(7)
C(14)-N(4)-Ru(1)	127.94(18)	F(5)-P(3)-F(5A)#2	58.4(5)
C(10)-N(4)-Ru(1)	114.96(18)	F(5)#2-P(3)-F(5A)#2	121.6(5)
N(1)-C(4)-C(5)	109.2(2)	F(6A)-P(3)-F(5A)	88.5(7)
N(1)-C(4)-H(4A)	109.8	F(6A)#2-P(3)-F(5A)	91.5(7)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.8	F(5)-P(3)-F(5A)	121.6(5)
N(1)-C(4)-H(4B)	109.8	F(5)#2-P(3)-F(5A)	58.4(5)
C(5)-C(4)-H(4B)	109.8	F(5A)#2-P(3)-F(5A)	179.998(2)
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.3	F(6A)-P(3)-F(6)#2	125.4(5)
N(3)-C(5)-C(6)	122.0(3)	F(6A)#2-P(3)-F(6)#2	54.6(5)
N(3)-C(5)-C(4)	114.9(2)	F(5)-P(3)-F(6)#2	89.1(2)
C(6)-C(5)-C(4)	123.2(2)	F(5)#2-P(3)-F(6)#2	90.9(2)
C(7)-C(6)-C(5)	119.4(3)	F(5A)#2-P(3)-F(6)#2	34.8(4)
C(7)-C(6)-H(6)	120.3	F(5A)-P(3)-F(6)#2	145.2(4)
C(5)-C(6)-H(6)	120.3	F(6A)-P(3)-F(6)	54.6(5)
C(6)-C(7)-C(8)	119.1(3)	F(6A)#2-P(3)-F(6)	125.4(5)
C(6)-C(7)-H(7)	120.5	F(5)-P(3)-F(6)	90.9(2)
C(8)-C(7)-H(7)	120.5	F(5)#2-P(3)-F(6)	89.1(2)
C(9)-C(8)-C(7)	119.1(3)	F(5A)#2-P(3)-F(6)	145.2(4)
C(9)-C(8)-H(8)	120.4	F(5A)-P(3)-F(6)	34.8(4)
C(7)-C(8)-H(8)	120.4	F(6)#2-P(3)-F(6)	180.00(8)
N(3)-C(9)-C(8)	122.7(3)	F(6A)-P(3)-F(4)#2	120.7(6)
N(3)-C(9)-H(9)	118.6	F(6A)#2-P(3)-F(4)#2	59.3(6)
C(8)-C(9)-H(9)	118.6	F(5)-P(3)-F(4)#2	88.32(17)
N(4)-C(10)-C(11)	122.3(3)	F(5)#2-P(3)-F(4)#2	91.68(17)
N(4)-C(10)-C(3)	116.1(2)	F(5A)#2-P(3)-F(4)#2	104.6(4)
C(11)-C(10)-C(3)	121.6(2)	F(5A)-P(3)-F(4)#2	75.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(3)	F(6)#2-P(3)-F(4)#2	90.97(16)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0	F(6)-P(3)-F(4)#2	89.03(16)
C(12)-C(11)-H(11)	120.0	F(6A)-P(3)-F(4)	59.3(6)
C(11)-C(12)-C(13)	117.9(3)	F(6A)#2-P(3)-F(4)	120.7(6)
C(11)-C(12)-H(12)	121.0	F(5)-P(3)-F(4)	91.68(17)
C(13)-C(12)-H(12)	121.0	F(5)#2-P(3)-F(4)	88.32(17)
C(14)-C(13)-C(12)	119.8(3)	F(5A)#2-P(3)-F(4)	75.4(4)
C(14)-C(13)-H(13)	120.1	F(5A)-P(3)-F(4)	104.6(4)
C(12)-C(13)-H(13)	120.1	F(6)#2-P(3)-F(4)	89.04(16)
N(4)-C(14)-C(13)	122.9(3)	F(6)-P(3)-F(4)	90.96(16)
N(4)-C(14)-H(14)	118.6	F(4)#2-P(3)-F(4)	180.0
C(13)-C(14)-H(14)	118.6	F(6A)-P(3)-F(4A)#2	86.6(8)
N(1)-C(15)-C(16)	117.3(2)	F(6A)#2-P(3)-F(4A)#2	93.4(8)
N(1)-C(15)-H(15A)	108.0	F(5)-P(3)-F(4A)#2	47.8(6)
C(16)-C(15)-H(15A)	108.0	F(5)#2-P(3)-F(4A)#2	132.2(6)
N(1)-C(15)-H(15B)	108.0	F(5A)#2-P(3)-F(4A)#2	84.7(7)
C(16)-C(15)-H(15B)	108.0	F(5A)-P(3)-F(4A)#2	95.3(7)
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.2	F(6)#2-P(3)-F(4A)#2	94.5(5)
C(17)-C(16)-C(21)	117.9(3)	F(6)-P(3)-F(4A)#2	85.5(5)
C(17)-C(16)-C(15)	121.6(3)	F(4)#2-P(3)-F(4A)#2	40.8(6)
C(21)-C(16)-C(15)	120.2(3)	F(4)-P(3)-F(4A)#2	139.2(6)
C(18)-C(17)-C(16)	121.6(3)	F(6A)-P(3)-F(4A)	93.4(8)
C(18)-C(17)-H(17)	119.2	F(6A)#2-P(3)-F(4A)	86.6(8)
C(16)-C(17)-H(17)	119.2	F(5)-P(3)-F(4A)	132.2(6)

C(19)-C(18)-C(17)	119.4(3)	F(5)#2-P(3)-F(4A)	47.8(6)
C(19)-C(18)-H(18)	120.3	F(5A)#2-P(3)-F(4A)	95.3(7)
C(17)-C(18)-H(18)	120.3	F(5A)-P(3)-F(4A)	84.7(7)
O(1)-C(19)-C(18)	124.5(3)	F(6)#2-P(3)-F(4A)	85.5(5)
O(1)-C(19)-C(20)	115.0(3)	F(6)-P(3)-F(4A)	94.5(5)
C(18)-C(19)-C(20)	120.5(3)	F(4)#2-P(3)-F(4A)	139.2(6)
C(21)-C(20)-C(19)	119.0(3)	F(4)-P(3)-F(4A)	40.8(6)
C(21)-C(20)-H(20)	120.5	F(4A)#2-P(3)-F(4A)	179.996(1)
C(19)-C(20)-H(20)	120.5	C(2X)-O(1X)-C(1X)	112.4(3)
C(20)-C(21)-C(16)	121.6(3)	O(1X)-C(1X)-C(3X)	109.0(3)
C(20)-C(21)-H(21)	119.2	O(1X)-C(1X)-H(1X1)	109.9
C(16)-C(21)-H(21)	119.2	C(3X)-C(1X)-H(1X1)	109.9
O(1)-C(22)-H(22A)	109.5	O(1X)-C(1X)-H(1X2)	109.9
O(1)-C(22)-H(22B)	109.5	C(3X)-C(1X)-H(1X2)	109.9
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	108.3
O(1)-C(22)-H(22C)	109.5	O(1X)-C(2X)-C(4X)	109.7(3)
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	O(1X)-C(2X)-H(2X1)	109.7
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(4X)-C(2X)-H(2X1)	109.7
N(2)-C(23)-C(24)	116.2(2)	O(1X)-C(2X)-H(2X2)	109.7
N(2)-C(23)-H(23A)	108.2	C(4X)-C(2X)-H(2X2)	109.7
C(24)-C(23)-H(23A)	108.2	H(2X1)-C(2X)-H(2X2)	108.2
N(2)-C(23)-H(23B)	108.2	C(1X)-C(3X)-H(3X1)	109.5
C(24)-C(23)-H(23B)	108.2	C(1X)-C(3X)-H(3X2)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	107.4	H(3X1)-C(3X)-H(3X2)	109.5
C(29)-C(24)-C(25)	117.2(3)	C(1X)-C(3X)-H(3X3)	109.5
C(29)-C(24)-C(23)	121.1(3)	H(3X1)-C(3X)-H(3X3)	109.5
C(25)-C(24)-C(23)	121.7(3)	H(3X2)-C(3X)-H(3X3)	109.5
C(26)-C(25)-C(24)	121.5(3)	C(2X)-C(4X)-H(4X1)	109.5
C(26)-C(25)-H(25)	119.2	C(2X)-C(4X)-H(4X2)	109.5
C(24)-C(25)-H(25)	119.2	H(4X1)-C(4X)-H(4X2)	109.5
C(25)-C(26)-C(27)	120.1(3)	C(2X)-C(4X)-H(4X3)	109.5
C(25)-C(26)-H(26)	120.0	H(4X1)-C(4X)-H(4X3)	109.5
C(27)-C(26)-H(26)	120.0	H(4X2)-C(4X)-H(4X3)	109.5
O(2)-C(27)-C(28)	125.1(3)	C(1Y)-O(1Y)-C(2Y)	108.3(6)
O(2)-C(27)-C(26)	115.4(3)	O(1Y)-C(1Y)-C(3Y)	107.5(6)
C(28)-C(27)-C(26)	119.6(3)	O(1Y)-C(1Y)-H(1Y1)	110.2
C(27)-C(28)-C(29)	119.9(3)	C(3Y)-C(1Y)-H(1Y1)	110.2
C(27)-C(28)-H(28)	120.0	O(1Y)-C(1Y)-H(1Y2)	110.2
C(29)-C(28)-H(28)	120.0	C(3Y)-C(1Y)-H(1Y2)	110.2
C(28)-C(29)-C(24)	121.7(3)	H(1Y1)-C(1Y)-H(1Y2)	108.5
C(28)-C(29)-H(29)	119.2	C(1Y)-C(3Y)-H(3Y1)	109.5
C(24)-C(29)-H(29)	119.2	C(1Y)-C(3Y)-H(3Y2)	109.5
O(2)-C(30)-H(30A)	109.5	H(3Y1)-C(3Y)-H(3Y2)	109.5
O(2)-C(30)-H(30B)	109.5	C(1Y)-C(3Y)-H(3Y3)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	H(3Y1)-C(3Y)-H(3Y3)	109.5
O(2)-C(30)-H(30C)	109.5	H(3Y2)-C(3Y)-H(3Y3)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	O(1Y)-C(2Y)-C(4Y)	125.4(11)
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	O(1Y)-C(2Y)-C(4Y1)	80.4(11)
C(36)-C(31)-C(32)	118.2(3)	C(4Y)-C(2Y)-C(4Y1)	72.6(12)
C(36)-C(31)-P(1)	121.8(2)	O(1Y)-C(2Y)-H(2Y1)	106.0
C(32)-C(31)-P(1)	119.7(2)	C(4Y)-C(2Y)-H(2Y1)	106.0
C(33)-C(32)-C(31)	121.3(3)	C(4Y1)-C(2Y)-H(2Y1)	67.6
C(33)-C(32)-H(32)	119.3	O(1Y)-C(2Y)-H(2Y2)	106.0
C(31)-C(32)-H(32)	119.3	C(4Y)-C(2Y)-H(2Y2)	106.0
C(32)-C(33)-C(34)	120.1(3)	C(4Y1)-C(2Y)-H(2Y2)	172.5
C(32)-C(33)-H(33)	120.0	H(2Y1)-C(2Y)-H(2Y2)	106.3

C(34)-C(33)-H(33)	120.0	C(2Y)-C(4Y)-H(4Y1)	109.5
C(35)-C(34)-C(33)	119.5(3)	C(2Y)-C(4Y)-H(4Y2)	109.5
C(35)-C(34)-H(34)	120.2	H(4Y1)-C(4Y)-H(4Y2)	109.5
C(33)-C(34)-H(34)	120.2	C(2Y)-C(4Y)-H(4Y3)	109.5
C(34)-C(35)-C(36)	120.3(3)	H(4Y1)-C(4Y)-H(4Y3)	109.5
C(34)-C(35)-H(35)	119.8	H(4Y2)-C(4Y)-H(4Y3)	109.5
C(36)-C(35)-H(35)	119.8	C(2Y)-C(4Y1)-H(4Y4)	109.5
C(35)-C(36)-C(31)	120.4(3)	C(2Y)-C(4Y1)-H(4Y5)	109.5
C(35)-C(36)-H(36)	119.8	H(4Y4)-C(4Y1)-H(4Y5)	109.5
C(31)-C(36)-H(36)	119.8	C(2Y)-C(4Y1)-H(4Y6)	109.5
C(38)-C(37)-C(42)	117.6(3)	H(4Y4)-C(4Y1)-H(4Y6)	109.5
C(38)-C(37)-P(1)	124.8(2)	H(4Y5)-C(4Y1)-H(4Y6)	109.5

Tabelle 31: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors ist definiert als: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	21(1)	10(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
P(1)	31(1)	13(1)	17(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
Cl(1)	37(1)	14(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
N(1)	19(1)	13(1)	18(1)	1(1)	5(1)	0(1)
O(1)	43(1)	21(1)	69(2)	12(1)	27(1)	15(1)
C(1)	21(1)	14(1)	21(1)	1(1)	7(1)	0(1)
N(2)	19(1)	16(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(2)	20(1)	16(1)	21(1)	0(1)	6(1)	1(1)
O(2)	38(1)	57(2)	55(2)	20(1)	28(1)	20(1)
N(3)	25(1)	17(1)	18(1)	-5(1)	3(1)	1(1)
C(3)	23(1)	17(1)	21(1)	-7(1)	5(1)	1(1)
N(4)	22(1)	13(1)	18(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(4)	25(1)	12(1)	19(1)	-3(1)	9(1)	-1(1)
C(5)	25(1)	18(1)	18(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
C(6)	30(2)	22(1)	22(2)	-4(1)	9(1)	-3(1)
C(7)	31(2)	33(2)	23(2)	-12(1)	4(1)	-7(1)
C(8)	27(2)	40(2)	26(2)	-8(1)	-1(1)	7(1)
C(9)	30(2)	24(2)	24(2)	-5(1)	2(1)	6(1)
C(10)	25(1)	14(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	3(1)
C(11)	28(2)	27(2)	22(2)	-8(1)	7(1)	0(1)
C(12)	27(2)	37(2)	23(2)	-11(1)	5(1)	-6(1)
C(13)	20(1)	33(2)	28(2)	-6(1)	6(1)	-5(1)
C(14)	22(1)	20(1)	24(2)	-1(1)	9(1)	-2(1)
C(15)	20(1)	16(1)	24(2)	1(1)	6(1)	2(1)
C(16)	19(1)	16(1)	27(2)	3(1)	6(1)	2(1)
C(17)	25(2)	23(1)	26(2)	3(1)	11(1)	4(1)
C(18)	29(2)	23(1)	37(2)	-1(1)	15(1)	6(1)
C(19)	27(2)	16(1)	48(2)	7(1)	15(1)	4(1)
C(20)	35(2)	29(2)	38(2)	13(1)	12(2)	10(1)
C(21)	32(2)	25(2)	29(2)	1(1)	12(1)	8(1)
C(22)	45(2)	21(2)	81(3)	1(2)	27(2)	11(1)
C(23)	20(1)	20(1)	24(2)	-5(1)	2(1)	3(1)
C(24)	16(1)	25(2)	30(2)	-3(1)	4(1)	3(1)
C(25)	24(2)	23(2)	60(2)	-3(2)	13(2)	3(1)
C(26)	26(2)	31(2)	65(3)	11(2)	21(2)	2(1)
C(27)	23(2)	41(2)	38(2)	8(1)	11(1)	9(1)

C(28)	24(2)	33(2)	31(2)	-3(1)	3(1)	10(1)
C(29)	22(1)	23(1)	28(2)	0(1)	5(1)	3(1)
C(30)	46(2)	73(3)	34(2)	11(2)	17(2)	22(2)
C(31)	43(2)	18(1)	20(2)	1(1)	9(1)	-9(1)
C(32)	56(2)	24(2)	30(2)	-4(1)	22(2)	-12(1)
C(33)	64(3)	32(2)	42(2)	-2(2)	29(2)	-17(2)
C(34)	62(2)	25(2)	43(2)	-4(2)	19(2)	-20(2)
C(35)	57(2)	19(2)	34(2)	-6(1)	12(2)	-10(2)
C(36)	45(2)	18(1)	23(2)	-2(1)	9(1)	-5(1)
C(37)	28(2)	18(1)	20(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
C(38)	36(2)	24(1)	21(2)	-2(1)	8(1)	2(1)
C(39)	45(2)	30(2)	26(2)	-5(1)	15(2)	5(1)
C(40)	38(2)	42(2)	37(2)	-3(2)	21(2)	13(2)
C(41)	25(2)	48(2)	34(2)	-1(2)	11(1)	4(1)
C(42)	30(2)	34(2)	26(2)	-5(1)	10(1)	-5(1)
C(43)	49(2)	20(1)	17(2)	1(1)	6(1)	5(1)
C(44)	41(2)	22(2)	20(2)	-1(1)	5(1)	7(1)
C(45)	61(2)	37(2)	23(2)	-9(1)	-1(2)	15(2)
C(46)	121(4)	43(2)	25(2)	-3(2)	-22(2)	38(2)
C(47)	153(5)	26(2)	31(2)	-1(2)	-15(3)	28(2)
C(48)	99(3)	20(2)	20(2)	-1(1)	-5(2)	9(2)
P(2)	39(1)	16(1)	24(1)	3(1)	17(1)	5(1)
F(1)	41(1)	32(1)	41(1)	4(1)	22(1)	3(1)
F(2)	58(1)	51(1)	27(1)	-5(1)	19(1)	-9(1)
F(3)	60(1)	18(1)	59(1)	12(1)	28(1)	11(1)
P(3)	26(1)	33(1)	42(1)	-8(1)	11(1)	-9(1)
F(4)	34(1)	46(2)	76(2)	5(2)	29(2)	-1(1)
F(5)	58(2)	111(3)	49(2)	20(2)	2(2)	15(2)
F(6)	30(2)	40(2)	121(3)	-25(2)	0(2)	-9(1)
F(4A)	67(6)	57(6)	89(7)	2(5)	5(5)	-10(5)
F(5A)	55(6)	40(5)	60(6)	-13(5)	25(5)	-13(4)
F(6A)	96(7)	60(6)	67(6)	-29(5)	25(5)	-7(5)
O(1X)	27(1)	59(2)	44(2)	-10(1)	2(1)	-8(1)
C(1X)	26(2)	76(3)	42(2)	-15(2)	10(2)	-15(2)
C(2X)	29(2)	68(3)	51(2)	-5(2)	2(2)	1(2)
C(3X)	37(2)	60(3)	67(3)	-7(2)	14(2)	-5(2)
C(4X)	45(2)	63(3)	87(4)	-5(3)	-3(2)	-8(2)
O(1Y)	108(3)	188(5)	134(4)	62(3)	22(3)	-27(3)
C(1Y)	79(3)	68(3)	63(3)	5(2)	1(3)	7(3)
C(3Y)	152(5)	157(5)	98(4)	-6(4)	30(4)	-35(5)
C(2Y)	139(6)	204(7)	149(6)	52(5)	14(5)	-23(5)
C(4Y)	165(9)	188(10)	166(9)	-9(7)	38(7)	-11(7)
C(4Y1)	224(13)	231(13)	229(13)	24(7)	52(7)	-8(7)

Tabelle 32: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5146	4255	2087	22
H(1B)	4288	4646	1665	22
H(2A)	4072	3386	1137	22
H(2B)	5092	3703	1152	22
H(3A)	5083	1459	1412	24
H(3B)	4907	2112	881	24
H(4A)	3719	4080	3061	22
H(4B)	4220	4815	2768	22
H(6)	5580	4926	3543	29
H(7)	6928	4312	4003	35
H(8)	7196	2889	3833	38
H(9)	6132	2130	3202	32
H(11)	3552	1352	380	30
H(12)	1993	1106	318	35
H(13)	1297	1542	1093	32
H(14)	2164	2105	1916	25
H(15A)	2582	3665	2246	24
H(15B)	2824	3661	1609	24
H(17)	2430	5053	2731	29
H(18)	1863	6414	2584	34
H(20)	2154	6274	894	40
H(21)	2751	4925	1058	33
H(22A)	872	7444	2214	71
H(22B)	1088	8279	1881	71
H(22C)	1871	7836	2333	71
H(23A)	6197	2190	2112	26
H(23B)	6185	3194	2111	26
H(25)	6737	3968	1338	42
H(26)	7629	3970	622	47
H(28)	7516	1429	557	35
H(29)	6645	1428	1286	29
H(30A)	8896	1739	214	75
H(30B)	8855	2136	-418	75
H(30C)	8002	1631	-266	75
H(32)	2049	1392	3654	42
H(33)	1189	174	3565	52
H(34)	1315	-795	2831	51
H(35)	2348	-550	2207	43
H(36)	3240	664	2309	34
H(38)	3453	3323	4084	32
H(39)	2419	4312	4303	39
H(40)	991	4427	3738	45
H(41)	609	3574	2918	42
H(42)	1637	2592	2683	35
H(44)	4703	2910	4063	33
H(45)	5709	2438	4868	49
H(46)	5905	987	5039	80
H(47)	5085	42	4404	89
H(48)	4018	505	3627	58
H(1X1)	-344	1513	1271	57

H(1X2)	-946	1872	1720	57
H(2X1)	-713	3285	1390	60
H(2X2)	-143	2880	939	60
H(3X1)	694	950	2046	81
H(3X2)	-297	583	2059	81
H(3X3)	105	1317	2497	81
H(4X1)	612	4026	1823	100
H(4X2)	273	4297	1162	100
H(4X3)	1116	3671	1323	100
H(1Y1)	2659	3026	-182	85
H(1Y2)	2456	3394	422	85
H(3Y1)	3685	4060	176	202
H(3Y2)	2870	4716	155	202
H(3Y3)	3100	4331	-435	202
H(2Y1)	677	3100	-1	199
H(2Y2)	1419	2575	-253	199
H(4Y1)	-2	2352	-784	258
H(4Y2)	638	2766	-1188	258
H(4Y3)	-99	3330	-945	258
H(4Y4)	-321	3546	-456	339
H(4Y5)	343	4126	-753	339
H(4Y6)	382	4159	-65	339

Tabelle 33: Torsionswinkel [°]

N(3)-Ru(1)-P(1)-C(31)	-153.39(13)	C(14)-N(4)-C(10)-C(3)	177.0(2)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(31)	29.61(13)	Ru(1)-N(4)-C(10)-C(3)	-1.9(3)
N(1)-Ru(1)-P(1)-C(31)	128.23(13)	N(2)-C(3)-C(10)-N(4)	-28.4(3)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(31)	-27.5(6)	N(2)-C(3)-C(10)-C(11)	151.8(3)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(31)	-60.24(12)	N(4)-C(10)-C(11)-C(12)	0.1(4)
N(3)-Ru(1)-P(1)-C(43)	-39.42(12)	C(3)-C(10)-C(11)-C(12)	179.9(3)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(43)	143.58(11)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	2.8(5)
N(1)-Ru(1)-P(1)-C(43)	-117.80(12)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.6(5)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(43)	86.4(5)	C(10)-N(4)-C(14)-C(13)	3.5(4)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(43)	53.73(10)	Ru(1)-N(4)-C(14)-C(13)	-177.8(2)
N(3)-Ru(1)-P(1)-C(37)	84.50(13)	C(12)-C(13)-C(14)-N(4)	-0.6(5)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(37)	-92.50(13)	C(4)-N(1)-C(15)-C(16)	57.2(3)
N(1)-Ru(1)-P(1)-C(37)	6.12(13)	C(1)-N(1)-C(15)-C(16)	-62.8(3)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(37)	-149.6(5)	Ru(1)-N(1)-C(15)-C(16)	176.38(18)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(37)	177.65(11)	N(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-86.3(3)
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(4)	-31.26(16)	N(1)-C(15)-C(16)-C(21)	100.0(3)
N(4)-Ru(1)-N(1)-C(4)	156.69(16)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.7(4)
N(2)-Ru(1)-N(1)-C(4)	-126.95(16)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-174.6(3)
P(1)-Ru(1)-N(1)-C(4)	55.91(16)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.7(5)
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(4)	-81.9(3)	C(22)-O(1)-C(19)-C(18)	5.2(5)
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(15)	-153.43(18)	C(22)-O(1)-C(19)-C(20)	-175.9(3)
N(4)-Ru(1)-N(1)-C(15)	34.52(18)	C(17)-C(18)-C(19)-O(1)	177.0(3)
N(2)-Ru(1)-N(1)-C(15)	110.88(18)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.8(5)
P(1)-Ru(1)-N(1)-C(15)	-66.27(17)	O(1)-C(19)-C(20)-C(21)	-177.9(3)
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(15)	155.9(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.0(5)
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(1)	83.30(17)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-0.1(5)
N(4)-Ru(1)-N(1)-C(1)	-88.75(17)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	-0.1(5)
N(2)-Ru(1)-N(1)-C(1)	-12.39(16)	C(15)-C(16)-C(21)-C(20)	173.9(3)
P(1)-Ru(1)-N(1)-C(1)	170.46(15)	C(3)-N(2)-C(23)-C(24)	53.3(3)
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(1)	32.6(4)	C(2)-N(2)-C(23)-C(24)	-68.6(3)

C(4)-N(1)-C(1)-C(2)	152.7(2)	Ru(1)-N(2)-C(23)-C(24)	171.36(18)
C(15)-N(1)-C(1)-C(2)	-85.4(3)	N(2)-C(23)-C(24)-C(29)	-88.0(3)
Ru(1)-N(1)-C(1)-C(2)	39.6(2)	N(2)-C(23)-C(24)-C(25)	94.0(3)
N(3)-Ru(1)-N(2)-C(3)	150.24(17)	C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	0.6(5)
N(4)-Ru(1)-N(2)-C(3)	-33.67(16)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	178.6(3)
N(1)-Ru(1)-N(2)-C(3)	-131.68(17)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.8(5)
P(1)-Ru(1)-N(2)-C(3)	24.6(6)	C(30)-O(2)-C(27)-C(28)	-9.4(5)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)-C(3)	57.23(16)	C(30)-O(2)-C(27)-C(26)	170.7(3)
N(3)-Ru(1)-N(2)-C(2)	-93.94(17)	C(25)-C(26)-C(27)-O(2)	178.2(3)
N(4)-Ru(1)-N(2)-C(2)	82.15(17)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.7(5)
N(1)-Ru(1)-N(2)-C(2)	-15.86(16)	O(2)-C(27)-C(28)-C(29)	-178.8(3)
P(1)-Ru(1)-N(2)-C(2)	140.4(5)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	1.1(5)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)-C(2)	173.05(16)	C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	0.4(5)
N(3)-Ru(1)-N(2)-C(23)	29.74(17)	C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	-1.2(4)
N(4)-Ru(1)-N(2)-C(23)	-154.17(17)	C(23)-C(24)-C(29)-C(28)	-179.3(3)
N(1)-Ru(1)-N(2)-C(23)	107.82(17)	C(43)-P(1)-C(31)-C(36)	-103.1(3)
P(1)-Ru(1)-N(2)-C(23)	-95.9(5)	C(37)-P(1)-C(31)-C(36)	149.5(3)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)-C(23)	-63.27(16)	Ru(1)-P(1)-C(31)-C(36)	17.1(3)
C(3)-N(2)-C(2)-C(1)	155.2(2)	C(43)-P(1)-C(31)-C(32)	71.0(3)
C(23)-N(2)-C(2)-C(1)	-82.6(3)	C(37)-P(1)-C(31)-C(32)	-36.3(3)
Ru(1)-N(2)-C(2)-C(1)	41.9(2)	Ru(1)-P(1)-C(31)-C(32)	-168.7(2)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	-56.6(3)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.0(5)
N(4)-Ru(1)-N(3)-C(9)	-103.6(5)	P(1)-C(31)-C(32)-C(33)	-175.4(3)
N(1)-Ru(1)-N(3)-C(9)	-161.3(3)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.5(6)
N(2)-Ru(1)-N(3)-C(9)	-79.4(2)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.2(6)
P(1)-Ru(1)-N(3)-C(9)	95.0(2)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.4(6)
Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(9)	8.9(2)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-1.1(5)
N(4)-Ru(1)-N(3)-C(5)	72.4(6)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	1.8(5)
N(1)-Ru(1)-N(3)-C(5)	14.58(18)	P(1)-C(31)-C(36)-C(35)	176.0(3)
N(2)-Ru(1)-N(3)-C(5)	96.51(19)	C(31)-P(1)-C(37)-C(38)	133.7(3)
P(1)-Ru(1)-N(3)-C(5)	-89.10(18)	C(43)-P(1)-C(37)-C(38)	31.1(3)
Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(5)	-175.18(18)	Ru(1)-P(1)-C(37)-C(38)	-95.6(2)
C(2)-N(2)-C(3)-C(10)	-71.4(3)	C(31)-P(1)-C(37)-C(42)	-51.3(2)
C(23)-N(2)-C(3)-C(10)	165.0(2)	C(43)-P(1)-C(37)-C(42)	-153.9(2)
Ru(1)-N(2)-C(3)-C(10)	42.1(2)	Ru(1)-P(1)-C(37)-C(42)	79.4(2)
N(3)-Ru(1)-N(4)-C(14)	-133.6(5)	C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	0.0(4)
N(1)-Ru(1)-N(4)-C(14)	-77.1(2)	P(1)-C(37)-C(38)-C(39)	175.0(2)
N(2)-Ru(1)-N(4)-C(14)	-158.4(2)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	0.8(5)
P(1)-Ru(1)-N(4)-C(14)	27.6(2)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-1.2(5)
Cl(1)-Ru(1)-N(4)-C(14)	113.7(2)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	0.8(5)
N(3)-Ru(1)-N(4)-C(10)	45.1(6)	C(40)-C(41)-C(42)-C(37)	0.0(5)
N(1)-Ru(1)-N(4)-C(10)	101.68(18)	C(38)-C(37)-C(42)-C(41)	-0.4(4)
N(2)-Ru(1)-N(4)-C(10)	20.39(18)	P(1)-C(37)-C(42)-C(41)	-175.8(2)
P(1)-Ru(1)-N(4)-C(10)	-153.66(17)	C(31)-P(1)-C(43)-C(44)	-161.5(3)
Cl(1)-Ru(1)-N(4)-C(10)	-67.55(17)	C(37)-P(1)-C(43)-C(44)	-58.9(3)
C(15)-N(1)-C(4)-C(5)	167.2(2)	Ru(1)-P(1)-C(43)-C(44)	73.5(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-70.8(2)	C(31)-P(1)-C(43)-C(48)	25.6(3)
Ru(1)-N(1)-C(4)-C(5)	43.1(2)	C(37)-P(1)-C(43)-C(48)	128.2(3)
C(9)-N(3)-C(5)-C(6)	1.2(4)	Ru(1)-P(1)-C(43)-C(48)	-99.5(3)
Ru(1)-N(3)-C(5)-C(6)	-175.1(2)	C(48)-C(43)-C(44)-C(45)	-3.1(5)
C(9)-N(3)-C(5)-C(4)	-177.2(2)	P(1)-C(43)-C(44)-C(45)	-176.1(3)
Ru(1)-N(3)-C(5)-C(4)	6.5(3)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	2.6(6)
N(1)-C(4)-C(5)-N(3)	-34.2(3)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	-0.1(7)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	147.4(2)	C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	-1.8(8)
N(3)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.0(4)	C(46)-C(47)-C(48)-C(43)	1.3(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	177.3(3)	C(44)-C(43)-C(48)-C(47)	1.2(6)

C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.0(4)	P(1)-C(43)-C(48)-C(47)	174.5(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.6(5)	C(2X)-O(1X)-C(1X)-C(3X)	178.5(3)
C(5)-N(3)-C(9)-C(8)	-0.5(4)	C(1X)-O(1X)-C(2X)-C(4X)	-176.6(3)
Ru(1)-N(3)-C(9)-C(8)	175.3(2)	C(2Y)-O(1Y)-C(1Y)-C(3Y)	169.6(7)
C(7)-C(8)-C(9)-N(3)	-0.4(5)	C(1Y)-O(1Y)-C(2Y)-C(4Y)	-138.3(13)
C(14)-N(4)-C(10)-C(11)	-3.2(4)	C(1Y)-O(1Y)-C(2Y)-C(4Y1)	161.2(11)
Ru(1)-N(4)-C(10)-C(11)	177.9(2)		

Tabelle 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **K8-BPh₄**

Empirische Formel	C ₆₀ H ₆₁ B Cl ₅ N ₄ P Ru
Formelgewicht	1158.23
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21
Gitterkonstante	a = 9.0843(5) Å α = 90 b = 22.5818(12) Å β = 90.853(3) c = 13.2479(8) Å γ = 90
Volumen	2717.4(3) Å ³
Z, Dichte (errechnet)	2, 1.416 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.607 mm ⁻¹
F(000)	1196
Kristallgröße	0.57 x 0.38 x 0.25 mm
Theta Bereich für Datensammlung	1.54 to 30.57 deg.
Bereich für Indizes	-12 ≤ h ≤ 12, -32 ≤ k ≤ 32, -18 ≤ l ≤ 18
Gesammelte/unabhängige Reflexe	58679 / 16525 [R(int) = 0.0322]
Vervollständigung für Theta = 30.57	99.8 %
Max. und min. Transmission	0.7461 and 0.6913
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	16525 / 1 / 651
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0584
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0598
Restelektronendichte	0.722 and -0.650 e.Å ⁻³

Tabelle 35: Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	4624(1)	7548(1)	6822(1)	9(1)
Cl(1)	7281(1)	7513(1)	7125(1)	16(1)
P(1)	4989(1)	6794(1)	5662(1)	11(1)
N(1)	4223(2)	6935(1)	7938(1)	12(1)
C(1)	5223(2)	6733(1)	8611(1)	14(1)
N(2)	4878(2)	8296(1)	5886(1)	14(1)
C(2)	4858(2)	6361(1)	9401(1)	18(1)
N(3)	4497(2)	8282(1)	7869(1)	13(1)
C(3)	3414(2)	6187(1)	9501(2)	21(1)
C(4)	2376(2)	6383(1)	8801(2)	20(1)
N(4)	2261(1)	7589(1)	6921(1)	14(1)
C(5)	2800(2)	6756(1)	8027(1)	15(1)
C(6)	5349(2)	8791(1)	6371(1)	15(1)
C(7)	5583(2)	9324(1)	5876(1)	19(1)
C(8)	5300(2)	9362(1)	4849(2)	22(1)
C(9)	4768(2)	8865(1)	4353(1)	21(1)
C(10)	4573(2)	8349(1)	4888(1)	16(1)
C(11)	5873(2)	6127(1)	6196(1)	16(1)
C(12)	7298(2)	5960(1)	5935(2)	21(1)
C(13)	7947(3)	5453(1)	6352(2)	28(1)
C(14)	7193(3)	5111(1)	7033(2)	31(1)
C(15)	5791(3)	5274(1)	7316(2)	27(1)
C(16)	5143(2)	5781(1)	6910(1)	21(1)
C(17)	6216(2)	6954(1)	4601(1)	14(1)
C(18)	6237(2)	6582(1)	3753(1)	20(1)
C(19)	7180(2)	6702(1)	2955(2)	26(1)
C(20)	8098(2)	7190(1)	2999(2)	27(1)
C(21)	8106(2)	7551(1)	3839(1)	25(1)
C(22)	7167(2)	7437(1)	4638(1)	17(1)
C(23)	3416(2)	6478(1)	4941(1)	16(1)
C(24)	2728(2)	5943(1)	5161(2)	23(1)
C(25)	1492(2)	5756(1)	4619(2)	29(1)
C(26)	916(2)	6097(1)	3846(2)	30(1)
C(27)	1605(2)	6625(1)	3598(2)	29(1)
C(28)	2831(2)	6811(1)	4137(2)	22(1)
C(29)	5544(2)	8734(1)	7488(1)	17(1)
C(30)	2968(2)	8517(1)	7785(1)	16(1)
C(31)	1913(2)	8006(1)	7772(1)	16(1)
C(32)	1773(2)	6986(1)	7224(2)	16(1)
C(33)	4899(2)	8159(1)	8937(1)	18(1)
C(34)	1418(2)	7776(1)	6006(1)	20(1)
B(1Z)	10416(2)	4817(1)	948(1)	12(1)
C(1Z)	9824(2)	4743(1)	2117(1)	13(1)
C(2Z)	8583(2)	5031(1)	2500(1)	15(1)
C(3Z)	8087(2)	4933(1)	3480(1)	18(1)
C(4Z)	8819(2)	4543(1)	4116(1)	20(1)
C(5Z)	10053(2)	4249(1)	3761(1)	19(1)
C(6Z)	10528(2)	4348(1)	2783(1)	16(1)
C(7Z)	12216(2)	4894(1)	949(1)	12(1)
C(8Z)	13075(2)	4714(1)	133(1)	14(1)
C(9Z)	14586(2)	4809(1)	95(1)	17(1)

C(10Z)	15304(2)	5107(1)	871(1)	17(1)
C(11Z)	14488(2)	5306(1)	1685(1)	16(1)
C(12Z)	12977(2)	5194(1)	1725(1)	14(1)
C(13Z)	9908(2)	4203(1)	369(1)	13(1)
C(14Z)	10811(2)	3695(1)	363(2)	18(1)
C(15Z)	10365(2)	3159(1)	-68(2)	22(1)
C(16Z)	8979(2)	3103(1)	-504(2)	22(1)
C(17Z)	8042(2)	3592(1)	-494(1)	20(1)
C(18Z)	8509(2)	4125(1)	-65(1)	16(1)
C(19Z)	9762(2)	5424(1)	416(1)	12(1)
C(20Z)	9162(2)	5470(1)	-563(1)	15(1)
C(21Z)	8661(2)	6004(1)	-976(1)	17(1)
C(22Z)	8783(2)	6525(1)	-424(2)	17(1)
C(23Z)	9411(2)	6502(1)	533(1)	17(1)
C(24Z)	9882(2)	5966(1)	943(1)	16(1)
C(1X)	4771(3)	7839(1)	12194(2)	27(1)
Cl(1X)	4330(1)	7249(1)	11379(1)	46(1)
Cl(2X)	5887(1)	8374(1)	11606(1)	48(1)
C(1Y)	9539(3)	8906(1)	2463(2)	38(1)
Cl(1Y)	10998(1)	8643(1)	3252(1)	49(1)
Cl(2Y)	8575(1)	9486(1)	3022(1)	77(1)

Tabelle 36: Bindungslängen [Å] Bindungswinkel [°]

Ru(1)-N(1)	2.0612(16)	C(29)-H(29B)	0.9900
Ru(1)-N(2)	2.1094(17)	C(30)-C(31)	1.500(3)
Ru(1)-N(4)	2.1544(13)	C(30)-H(30A)	0.9900
Ru(1)-N(3)	2.1653(16)	C(30)-H(30B)	0.9900
Ru(1)-P(1)	2.3209(5)	C(31)-H(31A)	0.9900
Ru(1)-Cl(1)	2.4424(4)	C(31)-H(31B)	0.9900
P(1)-C(11)	1.8426(19)	C(32)-H(32A)	0.9900
P(1)-C(17)	1.8432(18)	C(32)-H(32B)	0.9900
P(1)-C(23)	1.8498(18)	C(33)-H(33A)	0.9800
N(1)-C(1)	1.344(2)	C(33)-H(33B)	0.9800
N(1)-C(5)	1.361(2)	C(33)-H(33C)	0.9800
C(1)-C(2)	1.385(2)	C(34)-H(34A)	0.9800
C(1)-H(1)	0.9500	C(34)-H(34B)	0.9800
N(2)-C(10)	1.353(2)	C(34)-H(34C)	0.9800
N(2)-C(6)	1.354(3)	B(1Z)-C(7Z)	1.644(3)
C(2)-C(3)	1.378(3)	B(1Z)-C(19Z)	1.647(3)
C(2)-H(2)	0.9500	B(1Z)-C(13Z)	1.648(3)
N(3)-C(33)	1.482(2)	B(1Z)-C(1Z)	1.656(3)
N(3)-C(29)	1.489(2)	C(1Z)-C(6Z)	1.402(3)
N(3)-C(30)	1.490(3)	C(1Z)-C(2Z)	1.402(2)
C(3)-C(4)	1.385(3)	C(2Z)-C(3Z)	1.399(3)
C(3)-H(3)	0.9500	C(2Z)-H(2Z)	0.9500
C(4)-C(5)	1.387(3)	C(3Z)-C(4Z)	1.383(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(3Z)-H(3Z)	0.9500
N(4)-C(34)	1.485(2)	C(4Z)-C(5Z)	1.390(3)
N(4)-C(32)	1.489(3)	C(4Z)-H(4Z)	0.9500
N(4)-C(31)	1.506(2)	C(5Z)-C(6Z)	1.390(3)
C(5)-C(32)	1.497(3)	C(5Z)-H(5Z)	0.9500
C(6)-C(7)	1.390(3)	C(6Z)-H(6Z)	0.9500
C(6)-C(29)	1.493(3)	C(7Z)-C(8Z)	1.403(2)
C(7)-C(8)	1.383(3)	C(7Z)-C(12Z)	1.404(2)

C(7)-H(7)	0.9500	C(8Z)-C(9Z)	1.391(2)
C(8)-C(9)	1.383(3)	C(8Z)-H(8Z)	0.9500
C(8)-H(8)	0.9500	C(9Z)-C(10Z)	1.384(3)
C(9)-C(10)	1.377(3)	C(9Z)-H(9Z)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(10Z)-C(11Z)	1.392(3)
C(10)-H(10)	0.9500	C(10Z)-H(10Z)	0.9500
C(11)-C(12)	1.397(3)	C(11Z)-C(12Z)	1.397(2)
C(11)-C(16)	1.402(3)	C(11Z)-H(11Z)	0.9500
C(12)-C(13)	1.398(3)	C(12Z)-H(12Z)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500	C(13Z)-C(18Z)	1.398(2)
C(13)-C(14)	1.378(3)	C(13Z)-C(14Z)	1.410(3)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14Z)-C(15Z)	1.395(3)
C(14)-C(15)	1.383(3)	C(14Z)-H(14Z)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15Z)-C(16Z)	1.384(3)
C(15)-C(16)	1.392(3)	C(15Z)-H(15Z)	0.9500
C(15)-H(15)	0.9500	C(16Z)-C(17Z)	1.394(3)
C(16)-H(16)	0.9500	C(16Z)-H(16Z)	0.9500
C(17)-C(22)	1.392(2)	C(17Z)-C(18Z)	1.395(3)
C(17)-C(18)	1.402(3)	C(17Z)-H(17Z)	0.9500
C(18)-C(19)	1.397(3)	C(18Z)-H(18Z)	0.9500
C(18)-H(18)	0.9500	C(19Z)-C(20Z)	1.403(2)
C(19)-C(20)	1.383(3)	C(19Z)-C(24Z)	1.414(2)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20Z)-C(21Z)	1.397(3)
C(20)-C(21)	1.380(3)	C(20Z)-H(20Z)	0.9500
C(20)-H(20)	0.9500	C(21Z)-C(22Z)	1.388(3)
C(21)-C(22)	1.393(2)	C(21Z)-H(21Z)	0.9500
C(21)-H(21)	0.9500	C(22Z)-C(23Z)	1.384(3)
C(22)-H(22)	0.9500	C(22Z)-H(22Z)	0.9500
C(23)-C(24)	1.394(3)	C(23Z)-C(24Z)	1.390(3)
C(23)-C(28)	1.401(3)	C(23Z)-H(23Z)	0.9500
C(24)-C(25)	1.389(3)	C(24Z)-H(24Z)	0.9500
C(24)-H(24)	0.9500	C(1X)-Cl(1X)	1.757(2)
C(25)-C(26)	1.379(4)	C(1X)-Cl(2X)	1.765(2)
C(25)-H(25)	0.9500	C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(26)-C(27)	1.388(3)	C(1X)-H(1X2)	0.9900
C(26)-H(26)	0.9500	C(1Y)-Cl(2Y)	1.747(3)
C(27)-C(28)	1.379(3)	C(1Y)-Cl(1Y)	1.779(3)
C(27)-H(27)	0.9500	C(1Y)-H(1Y1)	0.9900
C(28)-H(28)	0.9500	C(1Y)-H(1Y2)	0.9900
C(29)-H(29A)	0.9900		
N(1)-Ru(1)-N(2)	168.77(6)	C(6)-C(29)-H(29A)	109.9
N(1)-Ru(1)-N(4)	78.37(6)	N(3)-C(29)-H(29B)	109.9
N(2)-Ru(1)-N(4)	96.84(6)	C(6)-C(29)-H(29B)	109.9
N(1)-Ru(1)-N(3)	92.45(6)	H(29A)-C(29)-H(29B)	108.3
N(2)-Ru(1)-N(3)	76.76(7)	N(3)-C(30)-C(31)	108.74(15)
N(4)-Ru(1)-N(3)	82.26(6)	N(3)-C(30)-H(30A)	109.9
N(1)-Ru(1)-P(1)	90.60(5)	C(31)-C(30)-H(30A)	109.9
N(2)-Ru(1)-P(1)	100.41(5)	N(3)-C(30)-H(30B)	109.9
N(4)-Ru(1)-P(1)	102.95(5)	C(31)-C(30)-H(30B)	109.9
N(3)-Ru(1)-P(1)	174.41(5)	H(30A)-C(30)-H(30B)	108.3
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	92.55(5)	C(30)-C(31)-N(4)	110.34(15)
N(2)-Ru(1)-Cl(1)	90.38(5)	C(30)-C(31)-H(31A)	109.6
N(4)-Ru(1)-Cl(1)	167.02(4)	N(4)-C(31)-H(31A)	109.6
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	88.95(5)	C(30)-C(31)-H(31B)	109.6

P(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.237(18)	N(4)-C(31)-H(31B)	109.6
C(11)-P(1)-C(17)	100.82(8)	H(31A)-C(31)-H(31B)	108.1
C(11)-P(1)-C(23)	102.25(9)	N(4)-C(32)-C(5)	108.88(15)
C(17)-P(1)-C(23)	98.77(8)	N(4)-C(32)-H(32A)	109.9
C(11)-P(1)-Ru(1)	114.26(6)	C(5)-C(32)-H(32A)	109.9
C(17)-P(1)-Ru(1)	117.09(6)	N(4)-C(32)-H(32B)	109.9
C(23)-P(1)-Ru(1)	120.55(6)	C(5)-C(32)-H(32B)	109.9
C(1)-N(1)-C(5)	118.33(16)	H(32A)-C(32)-H(32B)	108.3
C(1)-N(1)-Ru(1)	125.44(13)	N(3)-C(33)-H(33A)	109.5
C(5)-N(1)-Ru(1)	116.09(13)	N(3)-C(33)-H(33B)	109.5
N(1)-C(1)-C(2)	122.72(17)	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1)	118.6	N(3)-C(33)-H(33C)	109.5
C(2)-C(1)-H(1)	118.6	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
C(10)-N(2)-C(6)	116.65(17)	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
C(10)-N(2)-Ru(1)	128.54(14)	N(4)-C(34)-H(34A)	109.5
C(6)-N(2)-Ru(1)	114.74(13)	N(4)-C(34)-H(34B)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	118.99(18)	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(3)-C(2)-H(2)	120.5	N(4)-C(34)-H(34C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2)	120.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
C(33)-N(3)-C(29)	107.59(15)	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
C(33)-N(3)-C(30)	110.77(15)	C(7Z)-B(1Z)-C(19Z)	105.31(13)
C(29)-N(3)-C(30)	109.27(15)	C(7Z)-B(1Z)-C(13Z)	111.16(14)
C(33)-N(3)-Ru(1)	116.97(12)	C(19Z)-B(1Z)-C(13Z)	113.85(14)
C(29)-N(3)-Ru(1)	105.50(11)	C(7Z)-B(1Z)-C(1Z)	110.27(14)
C(30)-N(3)-Ru(1)	106.46(11)	C(19Z)-B(1Z)-C(1Z)	111.36(14)
C(2)-C(3)-C(4)	118.95(17)	C(13Z)-B(1Z)-C(1Z)	104.99(13)
C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(6Z)-C(1Z)-C(2Z)	115.40(16)
C(4)-C(3)-H(3)	120.5	C(6Z)-C(1Z)-B(1Z)	120.10(15)
C(3)-C(4)-C(5)	119.67(18)	C(2Z)-C(1Z)-B(1Z)	124.41(16)
C(3)-C(4)-H(4)	120.2	C(3Z)-C(2Z)-C(1Z)	122.30(18)
C(5)-C(4)-H(4)	120.2	C(3Z)-C(2Z)-H(2Z)	118.8
C(34)-N(4)-C(32)	109.08(15)	C(1Z)-C(2Z)-H(2Z)	118.8
C(34)-N(4)-C(31)	108.85(15)	C(4Z)-C(3Z)-C(2Z)	120.49(17)
C(32)-N(4)-C(31)	107.64(14)	C(4Z)-C(3Z)-H(3Z)	119.8
C(34)-N(4)-Ru(1)	117.68(11)	C(2Z)-C(3Z)-H(3Z)	119.8
C(32)-N(4)-Ru(1)	106.13(11)	C(3Z)-C(4Z)-C(5Z)	118.73(17)
C(31)-N(4)-Ru(1)	107.05(11)	C(3Z)-C(4Z)-H(4Z)	120.6
N(1)-C(5)-C(4)	121.31(18)	C(5Z)-C(4Z)-H(4Z)	120.6
N(1)-C(5)-C(32)	114.70(16)	C(6Z)-C(5Z)-C(4Z)	120.13(18)
C(4)-C(5)-C(32)	123.97(17)	C(6Z)-C(5Z)-H(5Z)	119.9
N(2)-C(6)-C(7)	122.75(17)	C(4Z)-C(5Z)-H(5Z)	119.9
N(2)-C(6)-C(29)	115.52(16)	C(5Z)-C(6Z)-C(1Z)	122.94(17)
C(7)-C(6)-C(29)	121.68(17)	C(5Z)-C(6Z)-H(6Z)	118.5
C(8)-C(7)-C(6)	119.36(18)	C(1Z)-C(6Z)-H(6Z)	118.5
C(8)-C(7)-H(7)	120.3	C(8Z)-C(7Z)-C(12Z)	115.47(15)
C(6)-C(7)-H(7)	120.3	C(8Z)-C(7Z)-B(1Z)	122.24(15)
C(7)-C(8)-C(9)	118.40(17)	C(12Z)-C(7Z)-B(1Z)	122.05(15)
C(7)-C(8)-H(8)	120.8	C(9Z)-C(8Z)-C(7Z)	122.94(17)
C(9)-C(8)-H(8)	120.8	C(9Z)-C(8Z)-H(8Z)	118.5
C(10)-C(9)-C(8)	119.23(18)	C(7Z)-C(8Z)-H(8Z)	118.5
C(10)-C(9)-H(9)	120.4	C(10Z)-C(9Z)-C(8Z)	120.20(16)
C(8)-C(9)-H(9)	120.4	C(10Z)-C(9Z)-H(9Z)	119.9
N(2)-C(10)-C(9)	123.53(18)	C(8Z)-C(9Z)-H(9Z)	119.9
N(2)-C(10)-H(10)	118.2	C(9Z)-C(10Z)-C(11Z)	118.75(17)
C(9)-C(10)-H(10)	118.2	C(9Z)-C(10Z)-H(10Z)	120.6
C(12)-C(11)-C(16)	117.75(18)	C(11Z)-C(10Z)-H(10Z)	120.6

C(12)-C(11)-P(1)	121.73(15)	C(10Z)-C(11Z)-C(12Z)	120.39(17)
C(16)-C(11)-P(1)	120.49(15)	C(10Z)-C(11Z)-H(11Z)	119.8
C(11)-C(12)-C(13)	120.7(2)	C(12Z)-C(11Z)-H(11Z)	119.8
C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(11Z)-C(12Z)-C(7Z)	122.21(16)
C(13)-C(12)-H(12)	119.7	C(11Z)-C(12Z)-H(12Z)	118.9
C(14)-C(13)-C(12)	120.5(2)	C(7Z)-C(12Z)-H(12Z)	118.9
C(14)-C(13)-H(13)	119.8	C(18Z)-C(13Z)-C(14Z)	114.90(16)
C(12)-C(13)-H(13)	119.8	C(18Z)-C(13Z)-B(1Z)	122.92(16)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8(2)	C(14Z)-C(13Z)-B(1Z)	121.90(16)
C(13)-C(14)-H(14)	120.1	C(15Z)-C(14Z)-C(13Z)	122.80(19)
C(15)-C(14)-H(14)	120.1	C(15Z)-C(14Z)-H(14Z)	118.6
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(2)	C(13Z)-C(14Z)-H(14Z)	118.6
C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(16Z)-C(15Z)-C(14Z)	120.49(19)
C(16)-C(15)-H(15)	120.0	C(16Z)-C(15Z)-H(15Z)	119.8
C(15)-C(16)-C(11)	121.2(2)	C(14Z)-C(15Z)-H(15Z)	119.8
C(15)-C(16)-H(16)	119.4	C(15Z)-C(16Z)-C(17Z)	118.39(18)
C(11)-C(16)-H(16)	119.4	C(15Z)-C(16Z)-H(16Z)	120.8
C(22)-C(17)-C(18)	118.75(16)	C(17Z)-C(16Z)-H(16Z)	120.8
C(22)-C(17)-P(1)	120.56(13)	C(16Z)-C(17Z)-C(18Z)	120.33(18)
C(18)-C(17)-P(1)	120.67(14)	C(16Z)-C(17Z)-H(17Z)	119.8
C(19)-C(18)-C(17)	120.49(19)	C(18Z)-C(17Z)-H(17Z)	119.8
C(19)-C(18)-H(18)	119.8	C(17Z)-C(18Z)-C(13Z)	123.07(18)
C(17)-C(18)-H(18)	119.8	C(17Z)-C(18Z)-H(18Z)	118.5
C(20)-C(19)-C(18)	119.84(19)	C(13Z)-C(18Z)-H(18Z)	118.5
C(20)-C(19)-H(19)	120.1	C(20Z)-C(19Z)-C(24Z)	114.68(16)
C(18)-C(19)-H(19)	120.1	C(20Z)-C(19Z)-B(1Z)	126.18(15)
C(21)-C(20)-C(19)	120.09(19)	C(24Z)-C(19Z)-B(1Z)	119.00(15)
C(21)-C(20)-H(20)	120.0	C(21Z)-C(20Z)-C(19Z)	123.11(17)
C(19)-C(20)-H(20)	120.0	C(21Z)-C(20Z)-H(20Z)	118.4
C(20)-C(21)-C(22)	120.5(2)	C(19Z)-C(20Z)-H(20Z)	118.4
C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(22Z)-C(21Z)-C(20Z)	120.15(17)
C(22)-C(21)-H(21)	119.8	C(22Z)-C(21Z)-H(21Z)	119.9
C(17)-C(22)-C(21)	120.33(19)	C(20Z)-C(21Z)-H(21Z)	119.9
C(17)-C(22)-H(22)	119.8	C(23Z)-C(22Z)-C(21Z)	118.58(18)
C(21)-C(22)-H(22)	119.8	C(23Z)-C(22Z)-H(22Z)	120.7
C(24)-C(23)-C(28)	117.22(18)	C(21Z)-C(22Z)-H(22Z)	120.7
C(24)-C(23)-P(1)	124.89(15)	C(22Z)-C(23Z)-C(24Z)	120.75(17)
C(28)-C(23)-P(1)	117.84(14)	C(22Z)-C(23Z)-H(23Z)	119.6
C(25)-C(24)-C(23)	121.2(2)	C(24Z)-C(23Z)-H(23Z)	119.6
C(25)-C(24)-H(24)	119.4	C(23Z)-C(24Z)-C(19Z)	122.68(17)
C(23)-C(24)-H(24)	119.4	C(23Z)-C(24Z)-H(24Z)	118.7
C(26)-C(25)-C(24)	120.5(2)	C(19Z)-C(24Z)-H(24Z)	118.7
C(26)-C(25)-H(25)	119.7	Cl(1X)-C(1X)-Cl(2X)	112.02(12)
C(24)-C(25)-H(25)	119.7	Cl(1X)-C(1X)-H(1X1)	109.2
C(25)-C(26)-C(27)	119.3(2)	Cl(2X)-C(1X)-H(1X1)	109.2
C(25)-C(26)-H(26)	120.4	Cl(1X)-C(1X)-H(1X2)	109.2
C(27)-C(26)-H(26)	120.4	Cl(2X)-C(1X)-H(1X2)	109.2
C(28)-C(27)-C(26)	120.1(2)	H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	107.9
C(28)-C(27)-H(27)	119.9	Cl(2Y)-C(1Y)-Cl(1Y)	112.02(14)
C(26)-C(27)-H(27)	119.9	Cl(2Y)-C(1Y)-H(1Y1)	109.2
C(27)-C(28)-C(23)	121.7(2)	Cl(1Y)-C(1Y)-H(1Y1)	109.2
C(27)-C(28)-H(28)	119.2	Cl(2Y)-C(1Y)-H(1Y2)	109.2
C(23)-C(28)-H(28)	119.2	Cl(1Y)-C(1Y)-H(1Y2)	109.2
N(3)-C(29)-C(6)	109.12(15)	H(1Y1)-C(1Y)-H(1Y2)	107.9
N(3)-C(29)-H(29A)	109.9		

Tabelle 37: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors ist definiert als: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	10(1)	7(1)	10(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Cl(1)	11(1)	18(1)	17(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
P(1)	12(1)	9(1)	13(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
N(1)	12(1)	7(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	15(1)	10(1)	15(1)	1(1)	2(1)	0(1)
N(2)	14(1)	13(1)	14(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(2)	22(1)	14(1)	18(1)	4(1)	3(1)	3(1)
N(3)	19(1)	8(1)	11(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(3)	25(1)	16(1)	24(1)	7(1)	10(1)	2(1)
C(4)	15(1)	16(1)	30(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
N(4)	13(1)	14(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(5)	11(1)	13(1)	21(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
C(6)	18(1)	12(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(7)	25(1)	12(1)	20(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(8)	28(1)	15(1)	22(1)	8(1)	2(1)	-3(1)
C(9)	28(1)	19(1)	14(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
C(10)	20(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(11)	23(1)	11(1)	15(1)	-2(1)	-1(1)	4(1)
C(12)	25(1)	21(1)	18(1)	-5(1)	-2(1)	8(1)
C(13)	32(1)	27(1)	27(1)	-10(1)	-10(1)	14(1)
C(14)	53(2)	16(1)	24(1)	-5(1)	-17(1)	12(1)
C(15)	49(1)	11(1)	20(1)	-2(1)	-5(1)	2(1)
C(16)	31(1)	12(1)	19(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
C(17)	13(1)	16(1)	13(1)	0(1)	2(1)	4(1)
C(18)	22(1)	19(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	5(1)
C(19)	29(1)	32(1)	18(1)	-4(1)	7(1)	11(1)
C(20)	22(1)	40(1)	20(1)	4(1)	10(1)	6(1)
C(21)	19(1)	32(1)	24(1)	6(1)	5(1)	-4(1)
C(22)	17(1)	16(1)	18(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(23)	14(1)	17(1)	18(1)	-6(1)	0(1)	-3(1)
C(24)	23(1)	18(1)	27(1)	-3(1)	0(1)	-5(1)
C(25)	26(1)	26(1)	36(1)	-14(1)	3(1)	-13(1)
C(26)	22(1)	41(1)	26(1)	-16(1)	0(1)	-11(1)
C(27)	25(1)	40(1)	22(1)	-5(1)	-6(1)	-3(1)
C(28)	22(1)	22(1)	20(1)	-3(1)	-2(1)	-3(1)
C(29)	24(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	-5(1)
C(30)	22(1)	11(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	5(1)
C(31)	16(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	8(1)
C(32)	10(1)	16(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(33)	25(1)	16(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(34)	15(1)	26(1)	18(1)	1(1)	-4(1)	4(1)
B(1Z)	12(1)	11(1)	12(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(1Z)	13(1)	10(1)	15(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
C(2Z)	16(1)	12(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
C(3Z)	18(1)	16(1)	21(1)	-6(1)	7(1)	-5(1)
C(4Z)	26(1)	19(1)	14(1)	-3(1)	5(1)	-11(1)
C(5Z)	20(1)	20(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	-7(1)
C(6Z)	15(1)	16(1)	19(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(7Z)	12(1)	9(1)	14(1)	3(1)	1(1)	0(1)
C(8Z)	16(1)	13(1)	13(1)	1(1)	1(1)	1(1)

C(9Z)	17(1)	17(1)	16(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(10Z)	11(1)	17(1)	22(1)	4(1)	0(1)	0(1)
C(11Z)	16(1)	14(1)	16(1)	2(1)	-5(1)	-2(1)
C(12Z)	15(1)	12(1)	14(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(13Z)	15(1)	11(1)	12(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(14Z)	21(1)	12(1)	20(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(15Z)	30(1)	12(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(16Z)	30(1)	14(1)	23(1)	-6(1)	5(1)	-9(1)
C(17Z)	18(1)	22(1)	20(1)	-4(1)	3(1)	-7(1)
C(18Z)	15(1)	16(1)	17(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C(19Z)	8(1)	13(1)	14(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(20Z)	14(1)	13(1)	18(1)	-3(1)	-1(1)	0(1)
C(21Z)	13(1)	18(1)	19(1)	0(1)	-3(1)	1(1)
C(22Z)	17(1)	13(1)	23(1)	1(1)	1(1)	4(1)
C(23Z)	23(1)	10(1)	19(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
C(24Z)	20(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
C(1X)	30(1)	34(1)	17(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
Cl(1X)	58(1)	40(1)	38(1)	-10(1)	-20(1)	13(1)
Cl(2X)	34(1)	71(1)	37(1)	22(1)	-10(1)	-14(1)
C(1Y)	38(1)	51(2)	26(1)	-4(1)	4(1)	-15(1)
Cl(1Y)	48(1)	65(1)	34(1)	14(1)	-9(1)	-34(1)
Cl(2Y)	46(1)	101(1)	85(1)	-58(1)	14(1)	-9(1)

Tabelle 38: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6221	6849	8543	16
H(2)	5592	6229	9866	22
H(3)	3135	5936	10041	26
H(4)	1378	6262	8851	24
H(7)	5935	9659	6239	23
H(8)	5466	9720	4493	26
H(9)	4541	8880	3651	25
H(10)	4204	8012	4537	20
H(12)	7832	6194	5470	26
H(13)	8914	5343	6163	34
H(14)	7635	4764	7308	37
H(15)	5271	5040	7788	32
H(16)	4188	5894	7120	25
H(18)	5605	6248	3720	24
H(19)	7191	6448	2383	32
H(20)	8724	7277	2450	33
H(21)	8757	7880	3873	30
H(22)	7176	7690	5211	20
H(24)	3110	5702	5691	27
H(25)	1040	5389	4782	35
H(26)	57	5973	3487	36
H(27)	1231	6860	3057	35
H(28)	3291	7173	3958	26
H(29A)	6568	8614	7653	21
H(29B)	5355	9120	7815	21
H(30A)	2851	8751	7157	19
H(30B)	2763	8779	8365	19

H(31A)	894	8155	7689	20
H(31B)	1981	7791	8423	20
H(32A)	1778	6718	6632	20
H(32B)	758	7003	7484	20
H(33A)	4953	8533	9312	26
H(33B)	5859	7961	8969	26
H(33C)	4153	7902	9235	26
H(34A)	1642	7508	5446	29
H(34B)	1694	8181	5825	29
H(34C)	362	7760	6143	29
H(2Z)	8061	5301	2078	18
H(3Z)	7240	5136	3711	22
H(4Z)	8485	4476	4783	24
H(5Z)	10574	3981	4188	23
H(6Z)	11366	4138	2555	20
H(8Z)	12604	4519	-419	17
H(9Z)	15126	4668	-464	20
H(10Z)	16335	5175	849	20
H(11Z)	14960	5519	2216	19
H(12Z)	12447	5324	2297	16
H(14Z)	11764	3719	665	21
H(15Z)	11018	2831	-62	27
H(16Z)	8672	2740	-804	27
H(17Z)	7080	3562	-781	24
H(18Z)	7846	4450	-67	19
H(20Z)	9094	5122	-964	18
H(21Z)	8237	6010	-1635	20
H(22Z)	8443	6890	-698	21
H(23Z)	9520	6855	915	21
H(24Z)	10302	5965	1604	19
H(1X1)	5294	7683	12799	32
H(1X2)	3851	8029	12420	32
H(1Y1)	9947	9044	1815	45
H(1Y2)	8850	8577	2314	45

Tabelle 39: Torsionswinkel [°]

N(1)-Ru(1)-P(1)-C(11)	-34.90(8)	C(11)-P(1)-C(17)-C(22)	-108.23(15)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(11)	147.31(9)	C(23)-P(1)-C(17)-C(22)	147.40(15)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(11)	-113.11(8)	Ru(1)-P(1)-C(17)-C(22)	16.35(17)
N(3)-Ru(1)-P(1)-C(11)	88.2(5)	C(11)-P(1)-C(17)-C(18)	70.13(17)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(11)	57.62(7)	C(23)-P(1)-C(17)-C(18)	-34.23(17)
N(1)-Ru(1)-P(1)-C(17)	-152.40(8)	Ru(1)-P(1)-C(17)-C(18)	-165.28(13)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(17)	29.81(8)	C(22)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.9(3)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(17)	129.39(8)	P(1)-C(17)-C(18)-C(19)	-179.32(15)
N(3)-Ru(1)-P(1)-C(17)	-29.3(5)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.2(3)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(17)	-59.89(7)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.4(3)
N(1)-Ru(1)-P(1)-C(23)	87.54(9)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-1.6(3)
N(2)-Ru(1)-P(1)-C(23)	-90.25(9)	C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	0.8(3)
N(4)-Ru(1)-P(1)-C(23)	9.33(9)	P(1)-C(17)-C(22)-C(21)	179.17(15)
N(3)-Ru(1)-P(1)-C(23)	-149.3(5)	C(20)-C(21)-C(22)-C(17)	0.5(3)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)-C(23)	-179.94(7)	C(11)-P(1)-C(23)-C(24)	26.77(18)
N(2)-Ru(1)-N(1)-C(1)	-95.5(4)	C(17)-P(1)-C(23)-C(24)	129.94(17)
N(4)-Ru(1)-N(1)-C(1)	-161.12(16)	Ru(1)-P(1)-C(23)-C(24)	-101.29(16)
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(1)	-79.54(16)	C(11)-P(1)-C(23)-C(28)	-155.92(15)

P(1)-Ru(1)-N(1)-C(1)	95.77(15)	C(17)-P(1)-C(23)-C(28)	-52.75(16)
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(1)	9.51(15)	Ru(1)-P(1)-C(23)-C(28)	76.02(16)
N(2)-Ru(1)-N(1)-C(5)	80.0(4)	C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.5(3)
N(4)-Ru(1)-N(1)-C(5)	14.38(13)	P(1)-C(23)-C(24)-C(25)	175.84(16)
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(5)	95.96(13)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.0(3)
P(1)-Ru(1)-N(1)-C(5)	-88.73(13)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.5(3)
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(5)	-174.99(13)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.5(3)
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-1.4(3)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	0.0(3)
Ru(1)-N(1)-C(1)-C(2)	174.01(14)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	1.5(3)
N(1)-Ru(1)-N(2)-C(10)	-138.5(3)	P(1)-C(23)-C(28)-C(27)	-176.02(16)
N(4)-Ru(1)-N(2)-C(10)	-74.48(17)	C(33)-N(3)-C(29)-C(6)	170.00(15)
N(3)-Ru(1)-N(2)-C(10)	-154.84(18)	C(30)-N(3)-C(29)-C(6)	-69.67(18)
P(1)-Ru(1)-N(2)-C(10)	30.09(17)	Ru(1)-N(3)-C(29)-C(6)	44.44(17)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)-C(10)	116.34(16)	N(2)-C(6)-C(29)-N(3)	-29.1(2)
N(1)-Ru(1)-N(2)-C(6)	38.4(4)	C(7)-C(6)-C(29)-N(3)	148.54(18)
N(4)-Ru(1)-N(2)-C(6)	102.40(14)	C(33)-N(3)-C(30)-C(31)	-83.57(18)
N(3)-Ru(1)-N(2)-C(6)	22.05(13)	C(29)-N(3)-C(30)-C(31)	158.06(15)
P(1)-Ru(1)-N(2)-C(6)	-153.03(13)	Ru(1)-N(3)-C(30)-C(31)	44.58(16)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)-C(6)	-66.78(13)	N(3)-C(30)-C(31)-N(4)	-56.94(19)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.5(3)	C(34)-N(4)-C(31)-C(30)	-90.02(18)
N(1)-Ru(1)-N(3)-C(33)	28.04(14)	C(32)-N(4)-C(31)-C(30)	151.88(15)
N(2)-Ru(1)-N(3)-C(33)	-155.11(15)	Ru(1)-N(4)-C(31)-C(30)	38.16(17)
N(4)-Ru(1)-N(3)-C(33)	105.95(14)	C(34)-N(4)-C(32)-C(5)	170.01(14)
P(1)-Ru(1)-N(3)-C(33)	-95.0(5)	C(31)-N(4)-C(32)-C(5)	-72.04(17)
Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(33)	-64.47(13)	Ru(1)-N(4)-C(32)-C(5)	42.30(16)
N(1)-Ru(1)-N(3)-C(29)	147.58(13)	N(1)-C(5)-C(32)-N(4)	-33.5(2)
N(2)-Ru(1)-N(3)-C(29)	-35.57(11)	C(4)-C(5)-C(32)-N(4)	147.51(18)
N(4)-Ru(1)-N(3)-C(29)	-134.51(12)	C(7Z)-B(1Z)-C(1Z)-C(6Z)	-47.3(2)
P(1)-Ru(1)-N(3)-C(29)	24.5(6)	C(19Z)-B(1Z)-C(1Z)-C(6Z)	-163.83(15)
Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(29)	55.07(11)	C(13Z)-B(1Z)-C(1Z)-C(6Z)	72.52(19)
N(1)-Ru(1)-N(3)-C(30)	-96.37(12)	C(7Z)-B(1Z)-C(1Z)-C(2Z)	136.31(17)
N(2)-Ru(1)-N(3)-C(30)	80.48(12)	C(19Z)-B(1Z)-C(1Z)-C(2Z)	19.8(2)
N(4)-Ru(1)-N(3)-C(30)	-18.46(11)	C(13Z)-B(1Z)-C(1Z)-C(2Z)	-103.88(19)
P(1)-Ru(1)-N(3)-C(30)	140.6(4)	C(6Z)-C(1Z)-C(2Z)-C(3Z)	0.4(3)
Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(30)	171.12(11)	B(1Z)-C(1Z)-C(2Z)-C(3Z)	176.95(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.8(3)	C(1Z)-C(2Z)-C(3Z)-C(4Z)	0.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.0(3)	C(2Z)-C(3Z)-C(4Z)-C(5Z)	-0.1(3)
N(1)-Ru(1)-N(4)-C(34)	-153.28(15)	C(3Z)-C(4Z)-C(5Z)-C(6Z)	-0.3(3)
N(2)-Ru(1)-N(4)-C(34)	37.02(15)	C(4Z)-C(5Z)-C(6Z)-C(1Z)	0.8(3)
N(3)-Ru(1)-N(4)-C(34)	112.59(15)	C(2Z)-C(1Z)-C(6Z)-C(5Z)	-0.9(3)
P(1)-Ru(1)-N(4)-C(34)	-65.36(15)	B(1Z)-C(1Z)-C(6Z)-C(5Z)	-177.57(17)
Cl(1)-Ru(1)-N(4)-C(34)	160.37(17)	C(19Z)-B(1Z)-C(7Z)-C(8Z)	-88.01(19)
N(1)-Ru(1)-N(4)-C(32)	-30.87(11)	C(13Z)-B(1Z)-C(7Z)-C(8Z)	35.7(2)
N(2)-Ru(1)-N(4)-C(32)	159.43(11)	C(1Z)-B(1Z)-C(7Z)-C(8Z)	151.75(16)
N(3)-Ru(1)-N(4)-C(32)	-125.00(11)	C(19Z)-B(1Z)-C(7Z)-C(12Z)	86.03(19)
P(1)-Ru(1)-N(4)-C(32)	57.05(11)	C(13Z)-B(1Z)-C(7Z)-C(12Z)	-150.23(16)
Cl(1)-Ru(1)-N(4)-C(32)	-77.2(3)	C(1Z)-B(1Z)-C(7Z)-C(12Z)	-34.2(2)
N(1)-Ru(1)-N(4)-C(31)	83.88(12)	C(12Z)-C(7Z)-C(8Z)-C(9Z)	1.6(3)
N(2)-Ru(1)-N(4)-C(31)	-85.83(12)	B(1Z)-C(7Z)-C(8Z)-C(9Z)	175.99(17)
N(3)-Ru(1)-N(4)-C(31)	-10.25(12)	C(7Z)-C(8Z)-C(9Z)-C(10Z)	-1.9(3)
P(1)-Ru(1)-N(4)-C(31)	171.80(11)	C(8Z)-C(9Z)-C(10Z)-C(11Z)	0.3(3)
Cl(1)-Ru(1)-N(4)-C(31)	37.5(3)	C(9Z)-C(10Z)-C(11Z)-C(12Z)	1.4(3)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	1.1(3)	C(10Z)-C(11Z)-C(12Z)-C(7Z)	-1.7(3)
Ru(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-174.72(15)	C(8Z)-C(7Z)-C(12Z)-C(11Z)	0.2(3)
C(1)-N(1)-C(5)-C(32)	-177.93(16)	B(1Z)-C(7Z)-C(12Z)-C(11Z)	-174.23(16)
Ru(1)-N(1)-C(5)-C(32)	6.2(2)	C(7Z)-B(1Z)-C(13Z)-C(18Z)	-156.06(16)

C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	0.1(3)	C(19Z)-B(1Z)-C(13Z)-C(18Z)	-37.3(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(32)	179.04(18)	C(1Z)-B(1Z)-C(13Z)-C(18Z)	84.72(19)
C(10)-N(2)-C(6)-C(7)	-3.0(3)	C(7Z)-B(1Z)-C(13Z)-C(14Z)	30.4(2)
Ru(1)-N(2)-C(6)-C(7)	179.72(15)	C(19Z)-B(1Z)-C(13Z)-C(14Z)	149.11(16)
C(10)-N(2)-C(6)-C(29)	174.60(17)	C(1Z)-B(1Z)-C(13Z)-C(14Z)	-88.85(19)
Ru(1)-N(2)-C(6)-C(29)	-2.7(2)	C(18Z)-C(13Z)-C(14Z)-C(15Z)	1.8(3)
N(2)-C(6)-C(7)-C(8)	1.4(3)	B(1Z)-C(13Z)-C(14Z)-C(15Z)	175.87(17)
C(29)-C(6)-C(7)-C(8)	-176.06(18)	C(13Z)-C(14Z)-C(15Z)-C(16Z)	-0.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.9(3)	C(14Z)-C(15Z)-C(16Z)-C(17Z)	-0.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.5(3)	C(15Z)-C(16Z)-C(17Z)-C(18Z)	0.9(3)
C(6)-N(2)-C(10)-C(9)	2.4(3)	C(16Z)-C(17Z)-C(18Z)-C(13Z)	0.2(3)
Ru(1)-N(2)-C(10)-C(9)	179.24(15)	C(14Z)-C(13Z)-C(18Z)-C(17Z)	-1.5(3)
C(8)-C(9)-C(10)-N(2)	-0.2(3)	B(1Z)-C(13Z)-C(18Z)-C(17Z)	-175.44(17)
C(17)-P(1)-C(11)-C(12)	14.69(18)	C(7Z)-B(1Z)-C(19Z)-C(20Z)	105.59(19)
C(23)-P(1)-C(11)-C(12)	116.26(17)	C(13Z)-B(1Z)-C(19Z)-C(20Z)	-16.4(2)
Ru(1)-P(1)-C(11)-C(12)	-111.79(15)	C(1Z)-B(1Z)-C(19Z)-C(20Z)	-134.89(17)
C(17)-P(1)-C(11)-C(16)	-167.43(16)	C(7Z)-B(1Z)-C(19Z)-C(24Z)	-69.91(19)
C(23)-P(1)-C(11)-C(16)	-65.87(17)	C(13Z)-B(1Z)-C(19Z)-C(24Z)	168.08(15)
Ru(1)-P(1)-C(11)-C(16)	66.08(17)	C(1Z)-B(1Z)-C(19Z)-C(24Z)	49.6(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	2.0(3)	C(24Z)-C(19Z)-C(20Z)-C(21Z)	-2.6(3)
P(1)-C(11)-C(12)-C(13)	179.95(15)	B(1Z)-C(19Z)-C(20Z)-C(21Z)	-178.30(17)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.5(3)	C(19Z)-C(20Z)-C(21Z)-C(22Z)	1.9(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.7(3)	C(20Z)-C(21Z)-C(22Z)-C(23Z)	0.2(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.3(3)	C(21Z)-C(22Z)-C(23Z)-C(24Z)	-1.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	1.3(3)	C(22Z)-C(23Z)-C(24Z)-C(19Z)	0.4(3)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-2.4(3)	C(20Z)-C(19Z)-C(24Z)-C(23Z)	1.5(3)
P(1)-C(11)-C(16)-C(15)	179.60(15)	B(1Z)-C(19Z)-C(24Z)-C(23Z)	177.48(16)

18 Literaturverzeichnis

- [1] E. Mitscherlich, *Pogg. Ann. D. Ph.* **1834**, *31*, 273-282.
- [2] B. Steininger in *Begriffsgeschichte der Naturwissenschaften – Zur Historischen und kulturellen Dimension naturwissenschaftlicher Konzepte*, Ed.: E. Müller, F. Schmieder, Walter de Gruyter: Berlin, **2008**, 53-72.
- [3] W. Kühne, *Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg*, **1877**, *1*, 190-193.
- [4] T. I. Opera, G. Hummer, A. E. García, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 2133-2138.
- [5] W. A. Reiter, A. Gerges, S. Lee, T. Deffo, T. Clifford, A. Danby, K. Bowman-James, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 343-359.
- [6] a) L. Que, Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607-2624; b) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939-986.
- [7] L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333-340.
- [8] K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3026-3035.
- [9] Y. Feng, C.-y. Ke, G. Xue, L. Que, Jr., *Chem. Commun.* **2009**, 50-52.
- [10] M. S. Chen, M. C. White, *Science* **2007**, *318*, 783-787.
- [11] R. V. Ottenbacher, D. G. Samsonenko, E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4310-4313.
- [12] a) A. S. Goldstein, R. H. Beer, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2424-2429; b) C.-M. Che, K.-W. Cheng, M. C. W. Chan, T.-C. Lau, C.-K. Mak, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7996-8000; c) H. Nishiyama, T. Shimada, H. Itoh, H. Sugiyama, Y. Motoyama, *Chem. Commun.* **1997**, 1863-1864.
- [13] a) W.-C. Cheng, W.-Y. Yu, C.-K. Li, C.-M. Che, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6840-6846; b) W.-P. Yip, W.-Y. Yu, N. Zhu, C.-M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14239-14249.
- [14] W.-P. Yip, C.-M. Ho, N. Zhu, T.-C. Lau, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 70-77.
- [15] T. Kojima, K.-i. Hayashi, S.-y. Iizuka, F. Tani, Y. Naruta, M. Kawano, Y. Ohashi, Y. Hirai, K. Ohkubo, Y. Matsuda, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8212-8222.
- [16] K. Jitsukawa, Y. Oka, S. Yamaguchi, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8119-8129.
- [17] M. Yamaguchi, H. Kousaka, S. Izawa, Y. Ichii, T. Kumano, D. Masui, T. Yamagishi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8342-8354.
- [18] a) C.-K. Li, W.-T. Tang, C.-M. Che, K.-Y. Wong, R.-J. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1991**, 1909-1914; b) Y.-K. Lai, K.-Y. Wong, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1015-1021.
- [19] T. Soundiressane, S. Selvakumar, S. Menage, O. Hamelin, M. Fontecave, A. P. Singh, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *270*, 132-143.

- [20] P. J. Barnard, R. S. Vagg, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1009-1017.
- [21] N. L. Fry, J. Wei, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9045-9052.
- [22] B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104-1105.
- [23] C. J. Cooper, M. D. Jones, S. K. Brayshaw, B. Sonnex, M. L. Russell, M. F. Mahon, D. R. Allan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3677-3682.
- [24] J. A. Halfen, J. M. Uhan, D. C. Fox, M. P. Mehn, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4913-4920.
- [25] T. Pintauer, W. T. Eckenhoff, C. Ricardo, M. N. C. Balili, A. B. Biernesser, S. J. Noonan, M. J. W. Taylor, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 38-41.
- [26] P. Srinivas, P. R. Likhar, H. Maheswaran, B. Sridhar, K. Ravikumar, M. L. Kantam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1578-1581.
- [27] J. H. Lee, H. J. Kim, Y. W. Choi, Y. M. Lee, B. K. Park, C. Kim, S.-J. Kim, Y. Kim, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1388-131396.
- [28] Y. Zhang, L. Xiang, Q. Wang, X.-F. Duan, G. Zi, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1246-1254.
- [29] a) R. M. Johnson, C. Ng, C. C. M. Samson, C. L. Fraser, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8618-8628; b) S. Zhang, I. Vystorop, Z. Tang, W.-H. Sun, *Organometallics* **2007**, *26*, 2456-2460.
- [30] a) D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6438-6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338-6361; b) C. Fischer, B. Koenig, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 59-74.
- [31] a) G. A. Molander, D. L. Sandrock, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1597-1600; b) N. Fleury-Brégeot, J. Raushel, D. L. Sandrock, S. D. Dreher, G. A. Molander, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9564-9570.
- [32] a) P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4988-4991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4892-4894; b) J. Dörfler, S. Doye, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1851-1854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1806-1809.
- [33] D. Crozet, M. Urrutigoity, P. Kalck, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1102-1118.
- [34] T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892.
- [35] J. F. Hartwig in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Ed: E. I. Negishi, Wiley Interscience: New York, **2002**, *1*, 1051-1096.
- [36] a) M. H. S. A. Hamid, P. A. Slatford, J. M. J. Williams, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1555-1575; b) G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681-703; c) G. Guillena, D. J. Ramón, M. Yus, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1611-1641; d) S. Bähn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann, M. Beller, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1853-1864.
- [37] R. Grigg, T. R. B. Mitchell, S. Sutthivaiyakit, N. Tongpenyai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 611-612.
- [38] S.-I. Murahashi, K. Kondo, T. Hakata, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 229-232.
- [39] a) Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2667-2670; b) Y. Watanabe, Y. Tsuji, H. Ige, Y. Ohsugi, T. Ohta, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3359-3363.

- [40] Y. Watanabe, Y. Morisaki, T. Kondo, T.-a. Mitsudo, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4214-4218.
- [41] A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8881-8885.
- [42] a) D. Hollmann, A. Tillack, D. Michalik, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Asian. J.* **2007**, *2*, 403-410; b) A. Tillack, D. Hollmann, K. Mevius, D. Michalik, S. Bähn, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4745-4750.
- [43] S. Bähn, A. Tillack, S. Imm, K. Mevius, D. Michalik, D. Hollmann, L. Neubert, M. Beller, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 551-557.
- [44] M. Zhang, S. Imm, S. Bähn, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11393-11397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11197-11201.
- [45] a) M. H. S. A. Hamid, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8263-8265; b) M. H. S. A. Hamid, J. M. J. Williams, *Chem. Commun.* **2007**, 725-727; c) M. H. S. A. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, A. J. A. Watson, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1766-1774; d) A. J. A. Watson, A. C. Maxwell, J. M. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2328-2331.
- [46] D. Gnanamgari, E. L. O. Sauer, N. D. Schley, C. Butler, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2009**, *28*, 321-325.
- [47] S. Agrawal, M. Lenormand, B. Martín-Matute, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1456-1459.
- [48] a) W. Baratta, G. Chelucci, S. Gladiali, K. Siega, M. Toniutti, M. Zanette, E. Zangrando, P. Riego, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6370-6375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6214-6219; b) W. Baratta, M. Bosco, G. Chelucci, A. del Zotto, K. Siega, M. Toniutti, E. Zangrando, P. Riego, *Organometallics* **2006**, *25*, 4611-4620; c) W. Baratta, M. Ballico, A. del Zotto, E. Herdtweck, S. Magnolia, R. Peloso, K. Siega, M. Toniutti, E. Zangrando, P. Rigo, *Organometallics* **2009**, *28*, 4421-4430.
- [49] Z. Sahli, B. Sundarajaru, M. Achard, C. Bruneau, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3964-3967.
- [50] S. Whitney, R. Grigg, A. Derrick, A. Keep, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3299-3302.
- [51] a) Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo, *Organometallics* **1985**, *4*, 1459-1461; b) Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400-7402.
- [52] S. Bähn, S. Imm, K. Mevius, L. Neubert, A. Tillack, J. M. J. Williams, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3590-3593.
- [53] C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8789-8792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8661-8664.
- [54] a) S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8303-8306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8126-8129; b) D. Pinggen, C. Müller, D. Vogt, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8307-8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8130-8133.
- [55] S. Imm, S. Bähn, M. Zhang, L. Neubert, H. Neumann, F. Klasovsky, J. Pfeffer, T. Haas, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7741-7745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7599-7603.
- [56] C. S. Cho, B. T. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7987-7989.

- [57] a) R. Martínez, G. J. Brand, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3683-3686; b) R. Martínez, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8988-9001.
- [58] T. Kuwahara, T. Fukuyama, I. Ryu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4703-4705.
- [59] a) R. Martínez, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8982-8987; b) C. S. Cho, B. T. Kim, H.-S. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, *Organometallics* **2003**, *22*, 3608-3610.
- [60] C. S. Cho, B. T. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9020-9022.
- [61] G. Guillena, D. J. Ramón, M. Yus, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2410-2416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2358-2364.
- [62] a) J. F. Bower, I. S. Kim, R. L. Patman, M. J. Krische, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 36-48; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 34-36; b) J. Moran, M. J. Krische, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 1729-1739.
- [63] a) B. Sundararaju, Z. Tang, M. Achard, G. V. M. Sharma, L. Toupet, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3141-3146; b) B. Sundararaju, M. Achard, G. V. M. Sharma, C. Bruneau, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10340-10343.
- [64] N. D. Schley, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2011**, *30*, 4174-4179.
- [65] M. Zhang, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 625-629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 597-601.
- [66] D. Srimani, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4104-4107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4012-4015.
- [67] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, *Ind. Crop. Prod.* **2004**, *20*, 131-141.
- [68] a) K. Barta, T. D. Matson, M. L. Fettig, S. L. Scott, A. V. Iretskii, P. C. Ford, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1640-1647; b) C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi, R. Saladino, *Catal. Today* **2010**, *156*, 8-22.
- [69] a) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552-3599; b) D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green. Chem.* **2010**, *12*, 1493-1513.
- [70] S. Son, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3879-3882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3791-3794.
- [71] S. K. Hanson, R. Wu, L. A. "P." Silks, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3466-3469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3410-3413.
- [72] C. Canevali, M. Orlandi, L. Pardi, B. Rindone, R. Scotti, J. Sipila, F. Morazzoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3007-3014.
- [73] J. M. Nichols, L. M. Bishop, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12554-12555.
- [74] T. vom Stein, T. Weigand, C. Merckens, J. Klankermayer, W. Leitner, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 439-441.
- [75] C. Ng, M. Sabat, C. L. Fraser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5545-5556.

- [76] a) T. J. Donohoe, M. J. Connolly, L. Walton, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5562-5565; b) T. J. Donohoe, M. J. Connolly, A. H. Rahti, L. Walton, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2074-2077.
- [77] Y. Ishida, M. Inoue, T. Inoue, A. Ojida, I. Hamachi, *Chem. Commun.* **2009**, 2848-2850.
- [78] C. Hureau, G. Blondin, M.-F. Charlot, C. Philouze, M. Nierlich, M. Césario, E. Anxolabéhère-Mallart, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3669-3683.
- [79] R. Mayilmurugan, H. Stoeckli-Evans, M. Palaniandavar, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6645-6658.
- [80] A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349-383.
- [81] J. R. Aldrich-Wright, R. F. Fenton, P. Leverett, F. S. Stephens, P. A. Williams, R. S. Vagg, *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 2015-2034.
- [82] D. Weickmann, W. Frey, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2741-2748.
- [83] L.-C. Yang, T. Ishida, T. Yamakawa, S. Shinoda, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *108*, 87-93.
- [84] a) T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945-956; b) S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778-783.
- [85] a) J. Chatt, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.* **1961**, 896-904; b) M. S. Lupin, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 741-749.
- [86] a) T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 889-897; b) F. A. Cotton, R. C. Torralba, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2196-2207.
- [87] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104-113.
- [88] a) S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [89] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [90] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [91] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.
- [92] C. Wohlfarth, *SpringerMaterials: The Landolt-Börnstein Database* (Ed.: M. D. Lechner), Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [93] D. Andrae, U. Hauessermann, M. Dals, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [94] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.
- [95] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833-1840.
- [96] O. Verho, E. V. Johnston, E. Karlson, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11216-11222.
- [97] a) K.-i. Fujita, Z. Li, N. Ozeki, R. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2687-2690; b) K.-i. Fujita, Y. Enoki, R. Yamaguchi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1943-1954; c) R. Kawahara, K.-i. Fujita, R. Yamaguchi, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1161-1168.
- [98] a) M. Utsunomiya, Y. Miyamoto, J. Ipposhi, T. Ohshima, K. Mashima, *Org. Lett.* **2007**, *17*, 3371-3374; b) Y. S. Wagh, D. N. Sawant, K. P. Dhake, B. M. Bhanage, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 835-840; c) M. Lafrance, M. Roggen, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3527-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3470-3473.

- [99] a) B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2027-2036; b) J.-E. Bäckvall, U. Andreason, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5459-5462.
- [100] a) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315-1345; b) P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879-5918.
- [101] a) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237-248; b) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237.
- [102] R. H. Crabtree, in *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 276-284.
- [103] R. A. T. M. Abbenhuis, J. Boersma, G. van Koten, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4282-4290.
- [104] M. C. Warner, O. Verho, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2820-2823.
- [105] J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3466-3475.
- [106] B. Robinson, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 373-401.
- [107] H. W. Schiessl, *Aldrichimica Acta* **1980**, *13*, 33-40.
- [108] P. A. S. Smith, G. L. DeWall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5751-5760.
- [109] M. Clauss, *Bachelorarbeit*, Universität Stuttgart, **2012**.
- [110] P. L. Julian, E. W. Meyer, A. Magnani, W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1203-1211.
- [111] D. Weickmann, B. Plietker, *ChemCatChem*, **2013**, DOI: 10.1002/cctc.201300177.
- [112] a) F. Kakiuchi, M. Usui, S. Ueno, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2706-2707; b) S. Ueno, E. Mizushima, N. Chatani, F. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16516-16517.
- [113] a) J. Cornella, E. Gómez-Benoga, R. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1997-2009; b) A. G. Sergeev, J. D. Webb, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20226-20229; c) G. P. McGlacken, S. L. Clarke, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1260-1261; d) M. Tobisu, N. Chatani, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1410-1411.
- [114] K. Wang, X. Qian, J. Cui, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10377-10382.
- [115] H. Mishra, R. Mukherjee, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3248-3260.
- [116] E. Meyer, A. C. Joussef, H. Gallardo, L. de B. P. de Souza, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 783-793.
- [117] I. Moreno, I. Tellitu, J. Etayo, R. SanMartín, E. Dominguez, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5403-5412.
- [118] V. Kouznetsov, L. Y. V. Mendez, M. Sortino, Y. Vasquez, M. P. Gupta, M. Freile, R. D. Enriz, S. A. Zacchino, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 794-809.
- [119] F. Y. Kwong, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 581-584.
- [120] A. A. N. Magro, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 3154-3156.
- [121] H. Sajiki, T. Ikawa, K. Hirota, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4977-4980.
- [122] E. Byun, B. Hong, K. A. De Castro, M. Lim, H. Rhee, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9815-9817.
- [123] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2955-2961.

- [124] T. Ohshima, Y. Miyamoto, J. Ipposhi, Y. Nakahara, M. Utsunomiya, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14317-14328.
- [125] D. Prajapati, D. D. Laskar, J. S. Sandhu, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8639–8643.
- [126] I. Iovel, L. Golomba, M. Fleisher, J. Popelis, S. Grinberga, E. Lukevics, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2004**, *40*, 701-714.
- [127] G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3227-3235.
- [128] B. Blank, M. Madalska, R. Kempe, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 749–758.
- [129] N. A. Noureldin, J. W. Bellegarde, *Synthesis* **1999**, 939–942.
- [130] L. Hu, X. Cao, L. Shi, F. Qi, Z. Guo, J. Lu, H. Gu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5640-5643.
- [131] Z. Hu, F. M. Kerton, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1618-1624.
- [132] G. Cravotto, L. Boffa, M. Bia, W. Bonrath, M. Curini, G. A. Heropoulos, *Synlett* **2006**, 2605-2608.
- [133] C. S. Cho, B. H. Oh, J. S. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, *Chem. Commun.* **2000**, 1885-1886.
- [134] V. M. Bobrik, *Russ. J. Phys. Chem. A* **1966**, *40*, 2255-2256.
- [135] C. Toma, A. T. Balaban, *Tetrahedron* **1966**, *Supplement 7*, 9-22.
- [136] N. Erathodiyil, S. Ooi, A. M. Seayad, Y. Han, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3118-3125.
- [137] M. Larrosa, C. Guerrero, R. Rodriguez, J. Cruces, *Synlett* **2010**, 2101–2105.
- [138] R. Huisgen, L. Zirngibl, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2375-2380.
- [139] G. Bartoli, M. Bosco, A. Carlone, M. Locatelli, M. Massaccesi, P. Melchiorre, L. Sambri, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2173-2176.
- [140] G.-Q. Li, L.-X. Dai, S.-L. You, *Chem. Commun.* **2007**, 852-854.
- [141] B. Gao, Y. Wen, Z. Yang, X. Huang, X. Liu, X. Feng, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 385-390.
- [142] H. L. Crowther, H. McCombie, *J. Chem. Soc. Trans.* **1913**, *103*, 27-31.
- [143] K. Huang, H. Wang, V. Stepanenko, M. De Jesus, C. Torruellas, W. Correa, M. M. Ortiz-Marciales, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1883-1886.
- [144] W. Baker, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1381-1387.
- [145] R. W. Crowper, L. H. Davidson, *Org. Synth.* **1943**, *Coll. Vol. 2*, 480.
- [146] E. Baciocchi, M. Bietti, M. F. Gerini, O. Lanzalunga, S. Mancinelli, S. Mancinelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 1506-1511.
- [147] F. Musante, L. Fabbrini, *Ann. Chim.* **1960**, *50*, 1666-1684.
- [148] D. L. J. Clive, S. Hisaindee, D. M. Coltart, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9247-9254.
- [149] A. Santoro, A. M. Prokhorov, V. N. Kozhevnikov, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, B. Donnio, J. A. G. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5248–5251.
- [150] N. De Kimpe, R. Verhe, L. De Buyck, N. Schamp, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2803-2813.
- [151] I. A. Pearl, J. Gratzl, *J. Org. Chem.* **1962**, *24*, 2111-2114.

-
- [152] V. L. Pardini, C. Z. Smith, J. H. P. Utley, R. R. Vargas, H. Viertler, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7305-7313.
- [153] C. Fabbri, M. Bietti, O. Lanzalunga, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2720–2728.
- [154] W. D. Samuels, D. A. Nelson, R. T. Hallen, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3091-3094.
- [155] L. L. Landucci, J. Ralph, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3486-3495.
- [156] C. S. Cho, S. C. Shim, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4329-4332.
- [157] V. D. Silva, B. U. Stambuk, M. d. G. Nascimento, *J. Mol. Catal. B* **2010**, *63*, 157-163.
- [158] V. Stroba, F. Schaeffer, V. Hindie, L. Lopez-Garcia, I. Adrian, W. Fröhner, R. W. Hartmann, R. M. Biondi, M. Engel, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 4683-4693.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, den