ulm university universität
uulm

Ruthenium-Sulfonamid-Komplexe als Katalysatoren für Carbenübertragungsreaktionen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der
Universität Ulm

vorgelegt von
DIPL.-CHEM. STEFAN BUCK
aus Ulm

2011

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von September 2004 bis Juli 2010 im Institut für Organische Chemie I der Universität Ulm.

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Axel Groß
1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Maas
2. Gutachter: PD Dr. Richard Weihrich
Tag des Kolloquiums: 09. März 2011

1 Einleitung 1
1.1 Diazoverbindungen 1
1.2 Der Cyclopropanring als funktionelle Gruppe und als Synthesebaustein 3
1.3 Mechanistische Vorstellungen zur katalytischen Cyclopropanierung von Olefinen 7
1.4 Metallkatalysatoren für die Stickstoffabspaltung aus Diazoverbindungen 13
1.4.1 Historisches 13
1.4.2 Katalysatoren 14
1.5 Einflüsse auf Reaktivität und Selektivität der Cyclopropanierungskatalyse 21
2 Konzeption der Arbeit 23
3 Eigene Ergebnisse 25
3.1 Synthese der Liganden 25
3.1.1 Saccharin, Acesulfam 25
3.1.2 Synthese eines Terphenyl-verbrückten Bis-saccharins (**55b**) 25
3.1.3 Synthese von Saccharin-6-carbonsäure-methylester 30
3.1.4 Synthese von (*S*)-(-)-4-Isopropyl-3-oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (**58**) 31
3.1.5 Synthese von (3a*R*,8b*R*)-3,3a,4,8b-Tetrahydro-1*H*-inden[1,2-*c*]isothiazol-2,2-dioxid 32
3.1.6 Synthese von 1,2-Benzisothiazol-3(2*H*)-on-1-oxid 33
3.1.7 Synthese von (*S*)-2-Methoxypropionitril 34
3.2 Synthese der Komplexe 35
3.2.1 Ruthenium(I,I)-saccharinat-Komplexe 35
3.2.2 Ruthenium(I,I)-bromsaccharinat-Komplexe 39
3.2.3 Ruthenium(I,I)-(methoxycarbonyl)saccharinat-Komplexe 41
3.2.4 Ruthenium(I,I)-acesulfamat-Komplexe 41
3.2.5 Ruthenium(I,I)-sulfahydantoinat-Komplexe 44
3.2.6 Ruthenium(I,I)-saccharinat-Komplexe mit Terphenyl-Brücke 47
3.2.7 Rhodium(II,II)-saccharinat-Komplex 50
3.3 Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 51
3.4 Festkörperstrukturen der Komplexe 55
3.4.1 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_6(\mu\text{-sac})_2]$ 55
3.4.2 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_4(NCCH_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ 56
3.4.3 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_5(PPh_3)(\mu\text{-sac})_2]$ 57
3.4.4 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_4(PPh_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ 58
3.4.5 Struktur von Komplex $[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_4(NCCH_3)_2]$ 59
3.4.6 Struktur von Komplex $[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ 60
3.4.7 Struktur von Komplex $[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_4(PPh_3)_2]$ 61
3.4.8 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_2(DMSO)_4(OH)_2(SO_4)]$ 62

3.5 Stabilität der Komplexe bezüglich (0,2)-(1,1)-Isomerisierung 65
3.6 Cyclopropanierungskatalysen 70
3.6.1 Synthese der Diazoverbindungen für die intramolekulare Cyclopropanierung 70
3.6.1.1 Allyl-methyl-diazomalonat 70
3.6.1.2 Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat und Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat 70
3.6.2 Intermolekulare Cyclopropanierungskatalyse mit Methyl-diazoacetat 71
3.6.2.1 Katalysen mit Aromaten 76
3.6.2.2 Katalyse mit Methyl-diazo(phenyl)acetat 76
3.6.2.3 Katalyse mit Methyl-diazo(trimethylsilyl)acetat 77
3.6.3 Intramolekulare Cyclopropanierung 78
3.6.3.1 Katalysen mit Allyl-methyl-diazomalonat 78
3.6.3.2 Katalyse mit Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat und Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat 79
4 **Zusammenfassung** 80
5 **Summary** 85
6 Experimenteller Teil 90
6.1 Synthese der Liganden-Vorstufen 94
6.1.1 3,3''-Dimethyl-1,1':3',1''-terphenyl 94
6.1.2 3,3''-Di(brommethyl)-1,1':3',1''-terphenyl 96
6.1.3 6-Bromsaccharin 98
6.1.4 *N*-Benzyl-6-bromsaccharin 99
6.1.5 2-(*N*-Benzylsaccharin-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ... 100
6.1.6 *N*-Benzylsaccharin-6-yl-boronsäure 101
6.1.7 3,3''-Di(*N*-benzyl-saccharin-6-yl-methyl)-1,1':3',1''-terphenyl 102
6.1.8 3,3''-Di(saccharin-6-yl-methyl)-1,1':3',1''-terphenyl (**55b**) 104
6.1.9 Acesulfam 105
6.1.10 (*S*)-(-)-4-Isopropyl-3-oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (**58**) 106
6.1.11 Saccharin-6-carbonsäure 107
6.1.12 Saccharin-6-carbonsäure-methylester 108
6.1.13 1,2-Benzisothiazol-3(2*H*)-on-1-oxid 109
6.1.14 (*S*)-(-)-2-Methoxypropionitril 110
6.2 Synthese der Komplexe 111
6.2.1 $[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ 111
6.2.2 $[Ru_2(CO)_6(\mu\text{-sac})_2]$ 112
6.2.3 $[Ru_2(CO)_4(NCCH_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ 113
6.2.4 $[Ru_2(CO)_5(PPh_3)(\mu\text{-sac})_2]$ und $[Ru_2(CO)_4(PPh_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ 115
6.2.5 $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-sac})_2]_n$ 117
6.2.6 $[Ru_2(\mu\text{-}$**55b**$)(CO)_4]_n$ 118
6.2.7 $[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_5]_2$ 121

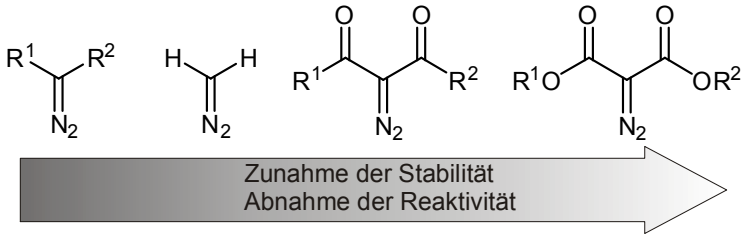
6.2.8 $[Ru_2(\mu\text{-}6\text{-}Br\text{-}sac)_2(CO)_6]$ ... 122
6.2.9 $[Ru_2(\mu\text{-}6\text{-}Br\text{-}sac)_2(CO)_4]_n$ ... 123
6.2.10 $[Ru_2(\mu\text{-}6\text{-}Br\text{-}sac)_2(CO)_5(PPh_3)]$ ... 124
6.2.11 $[Ru_2(\mu\text{-}6\text{-}Br\text{-}sac)_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ ... 125
6.2.12 $[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-}MeOOC\text{-}sac)_2]_2$ ... 126
6.2.13 $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}6\text{-}MeOOC\text{-}sac)_2]_n$ ... 127
6.2.14 $[Ru_2(\mu\text{-}acs)_2(CO)_5]_2$ ... 128
6.2.15 $[Ru_2(\mu\text{-}acs)_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ ... 130
6.2.16 $[Ru_2(\mu\text{-}acs)_2(CO)_5(PPh_3)]$ ... 131
6.2.17 $[Ru_2(\mu\text{-}acs)_2(CO)_4(PPh_3)]$ ... 132
6.2.18 $[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_5]_2$ ... 133
6.2.19 $[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ ... 135
6.2.20 $[Rh_2(\mu\text{-}sac)_4]$ ... 137
6.3 Synthese der Diazoverbindungen ... 138
6.3.1 Allyl-methyl-diazomalonat ... 138
6.3.2 Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat ... 140
6.3.3 Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat ... 142
6.4 Intermolekulare Cyclopropanierungskatalyse ... 144
6.4.1 Katalysen mit Methyl-diazoacetat ... 144
6.4.2 Katalysen mit Methyl-diazo(phenyl)acetat ... 148
6.4.3 Katalyse mit Methyl-diazo(trimethylsilyl)acetat ... 149
6.5 Intramolekulare Cyclopropanierungskatalyse ... 150
6.5.1 Katalysen mit Allyl-methyl-diazomalonat ... 150
6.5.2 Katalyse mit Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat ... 151
6.5.3 Katalyse mit Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat ... 152
7 Abkürzungsverzeichnis ... 153
8 Strukturverzeichnis ... 154
9 Literaturverzeichnis ... 156
10 Anhang ... 165
10.1 NMR-Spektren ... 165
10.2 Kristallstrukturdaten ... 165

1 EINLEITUNG

1.1 Diazoverbindungen

Durch die Möglichkeit, molekularen Stickstoff unter verschiedenen Bedingungen (säurekatalysiert, thermisch, photochemisch und Übergangsmetall-katalysiert) abspalten zu können, um auf diese Weise einen Zugang zur Chemie reaktiver Zwischenstufen (Carbokationen, Carbene und Metall-Carben-Komplexe) zu eröffnen, sind aliphatische Diazoverbindungen ($R^1R^2C{=}N_2$) wie Diazomethan[1] und Ethyl-diazoacetat[2] über viele Jahrzehnte hinweg wichtige Bausteine der organischen Synthesechemie. Daneben sind auch Reaktionen unter Erhalt der N_2-Gruppe bekannt; allen voran sind hier [3+2]-Cycloadditionen mit dem Diazo-Dipol zu nennen, die einen einfachen Zugang zu Pyrazolen und Dihydropyrazolen eröffnen.

Die thermodynamische Stabilität und damit die Reaktivität der Diazogruppe ist von den Substituenten am Diazokohlenstoffatom abhängig (Schema 1). So führen elektronenziehende Gruppen zu erhöhter Stabilität, wo hingegen das Diazomethan bereits spontan explosiv zerfallen kann.

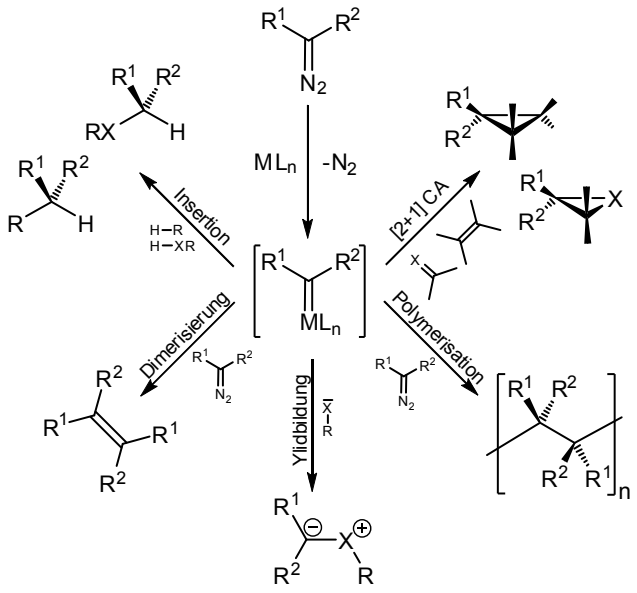


Schema 1. Stabilitätsreihe von Diazoverbindungen. R^1, R^2: aliphatische Reste.

Mehr noch als die thermische Zersetzung von Diazoverbindungen ist die photochemische N_2-Abspaltung, meist im Bereich von λ = 254-320 nm, genutzt worden, um in die Chemie der Carbene zu gelangen.

Loose[3] und *Wolff*[4] beschrieben um 1911 eine Absenkung der Zersetzungstemperatur bei Diazoketonen und Diazoessigsäureestern in Anwesenheit von Kupfer, Kupfer- und Silbersalzen. Bei der Stickstoffabspaltung aus Diazoverbindungen durch katalytische Mengen geeigneter Übergangsmetalle oder deren Salzen bzw. Komplexen entsteht ein kurzlebiger Metall-Carben-Komplex, welcher eine gute bis sehr gute Steuerung der Chemo-, Regio- und Stereoselektivität bei der Übertragung der Carben-Einheit auf das Substrat zulässt.

Der Katalysezyklus beginnt, wie in Schema 2 dargestellt, mit dem elektrophilen Angriff des Metallzentrums des Katalysators (*Lewis*-Säure) an den Diazokohlenstoff. Nach erfolgter Stickstoffeliminierung reagiert das entstandene elektrophile Metallcarben mit dem elektronenreichen Substrat unter Rückbildung des Katalysators.

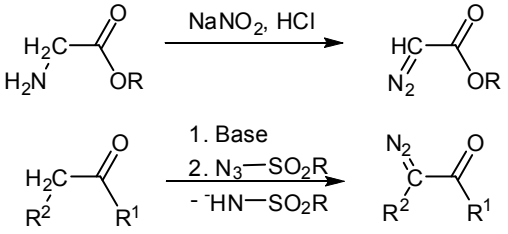


Schema 2. Mögliche metallkatalysierte Carbentransferreaktionen.

In Schema 2 sind mögliche Reaktionen eines Metallcarbens mit den verschiedenen elektronenreichen Substraten dargestellt:

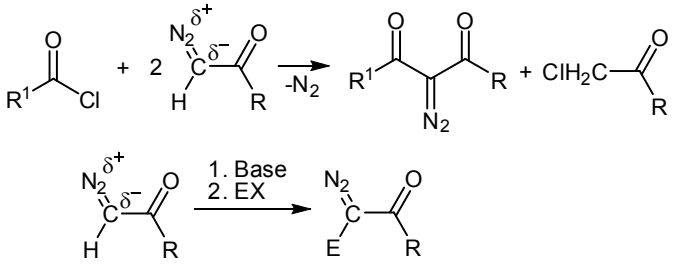
- C-C-Knüpfung durch Insertion in R-H oder R-XH Bindungen mit X=O, N, S[5b, 6];
- Dimerisierung, als Nebenprodukt der anderen Reaktionen, aber auch als gezielte Synthese[7];
- Ylid-Bildung mit Carbonylfunktionen[8], Aminen[9] und Sulfiden[10];
- Polymerisation, als Zugang zu hoch funktionalisierten Polymeren[11];
- [2+1]-Cycloaddition, Cyclopropanierung mit Alkenen[5b, 12, 6b]; Cyclopropenierung mit Alkinen und Heterocyclenbildung mit Carbonylen und Iminen[13].

Aliphatische Diazoverbindungen sind heute auf verschiedenen Synthesewegen gut zugänglich.[14] Die wahrscheinlich gebräuchlichsten Methoden sind zum einen die Diazotierung von Aminofunktionen und die von *Regitz* eingeführte Diazogruppenübertragung durch Sulfonylazide auf C-H-azide Methylengruppen (Schema 3).



Schema 3. Einführung der Diazogruppe.

Aufgrund der Nukleophilie des Diazokohlenstoff-Atoms können monosubstituierte Diazoverbindungen auch leicht eine so genannte „elektrophile Diazoalkan-Substitution“ eingehen. In Schema 4 ist dies am Beispiel einer direkten Acylierung und eines elektrophilen Angriffs an der deprotonierten Funktion dargestellt.



Schema 4. Elektrophile Substitution am Diazokohlenstoff.

1.2 Der Cyclopropanring als funktionelle Gruppe und als Synthesebaustein[15]

Als kleinster Alicyclus zeigt das Cyclopropan ein anderes Verhalten als seine reine *Lewis*-Valenzstrichformel im Vergleich zu den größeren Ringen vermuten lässt. Seine hohe Reaktivität und seine physikalisch-chemischen Eigenschaften lassen sich nicht alleine durch die hohe Winkel- und auch Torsionsspannung der C-C-Bindungen erklären. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Dreiring werden hauptsächlich drei Modelle diskutiert. Beim *Coulson-Moffitt*-Modell wird von drei sp^3-hybridisierten CH_2-Gruppen ausgegangen, deren Überlappungspunkt etwas außerhalb der C-C-Bindungsachse liegt. Diese außen liegende, negative Ladungsdichte kann bei der durch Röntgenbeugungsanalyse ermittelten Elektronendichte-Verteilung von Cyclopropanen auch beobachtet werden (Abbildung 1).

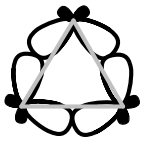


Abbildung 1. *Coulson*-Modell mit „gebogenen“ σ-Bindungen.

Eine andere Formulierung des Modells geht von einer unvollständigen Hybridisierung aus, nämlich von $sp^{2.3}$- (für die C-H-Bindung) und sp^5-Hybridorbitalen (für die C-C-Bindung), um dem höheren p-Orbitalanteil der C-C-σ-Bindung gerecht zu werden. Dies ist an der $^1J_{C,H}$-Kopplungskonstante im ^{13}C-NMR-Spektrum zu sehen, die ganz nahe bei der von Ethen liegt, und auch an der olefinähnlichen Reaktivität. Auf diesen Sachverhalt zielt auch das *Walsh*-Modell ab, welches von sp^2-Hybrid- und p-Orbitalen ausgeht und damit auch die π-Donoreigenschaften des Cyclopropylrestes anschaulich macht (Abbildung 2).

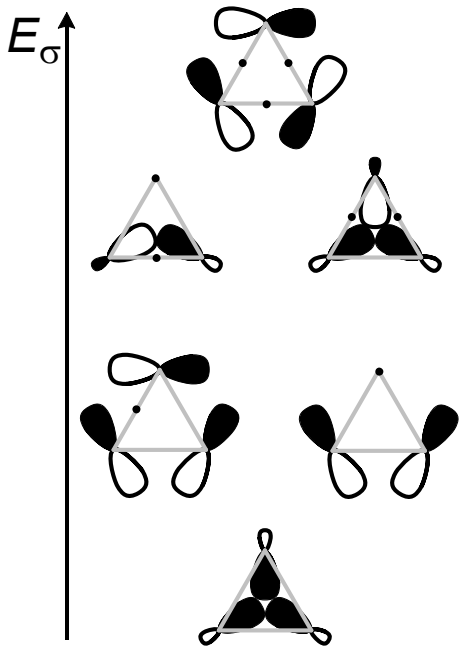
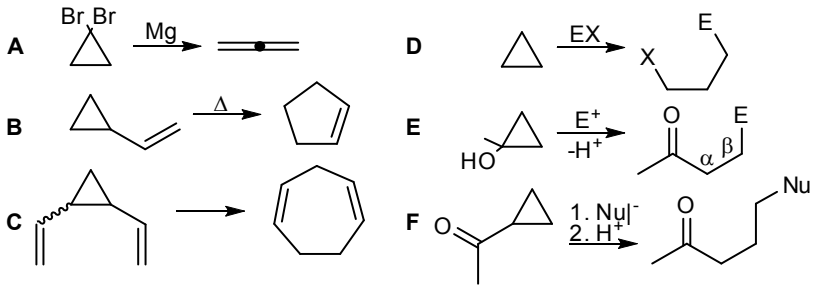


Abbildung 2. *Walsh*-Modell mit Olefin-ähnlichen Bindungen.

Ein anderer Ansatz bricht mit der klassischen Ansicht in der organischen Chemie, dass σ-Bindungen lokalisiert seien. *Dewar* stellte die Hypothese auf, die später von *Cremer* modifiziert wurde, dass die σ-Bindungselektronen im Cyclopropan konjugiert seien und es damit gemäß der Hückelregel ein Aromat sei. Die Spannungsenergien der C-C-C-Bindungen des Moleküls sind auch niedriger als die aus, IR-spektroskopisch bestimmten Biegungskraftkonstanten, berechneten Energien. Auch lässt sich damit der Hochfeldshift der Protonensignale im NMR-

Spektrum des Cyclopropans erklären, da sie sich im abschirmenden Bereich des magnetischen Anisotropiekegels für das aromatische Ringsystem befinden.

Als funktionelle Gruppe ist der Cyclopropylrest etwas kleiner als eine Isopropyleinheit, und eine spiro-verknüpfte Cyclopropylgruppe ist kleiner als eine geminale Dimethylgruppe. Der annellierte Dreiring ist auch kleiner als ein Methylrest und seitlich weggedreht. Cyclopropane können Kohlenstoffketten versteifen oder stabile *cis*-, *trans*-Beziehungen, ähnlich den C=C-Doppelbindungen, festlegen, jedoch mit einer größeren Bindungslänge und anderen Bindungs- und Diederwinkeln. Mit den nachfolgend dargestellten Beispielen (Schema 5) soll die synthetische Nützlichkeit eines Cyclopropan-Bausteins gezeigt werden.



Schema 5. Folgereaktionen von Cyclopropanen (E = Elektrophil, Nu = Nukleophil).

Bei **A** wird ein cyclisches Carben gebildet, welches zum Allen umlagert. Reaktion **B** ermöglicht durch thermische Ringerweiterung den Zugang zu der Stoffgruppe der Cyclopentene. Ebenso ist es möglich, durch Erhitzen von unsubstituiertem Cyclopropan zum Propen zu gelangen. Das Divinyl-Cyclopropan in **C** ermöglicht die Synthese von 1,4-Cycloheptadien, wobei das *cis*-1,2-Divinylcyclopropan sehr viel leichter als das *trans*-Isomer reagiert. Die elektrophile Addition **D** führt hier zur Ringöffnung, auch kann der Dreiring katalytisch zum Propan hydriert werden. Retrosynthetisch stellt das Donor-substituierte Cyclopropan in **E** ein Syntheseäquivalent zu einem Acyl-d^3-Synthon dar, bei dem die Akzeptorfunktionalität am β-C umgepolt wurde. Cyclopropane mit Akzeptorsubstituent **F** reagieren in einer homologen Version der *Michael*-Addition.

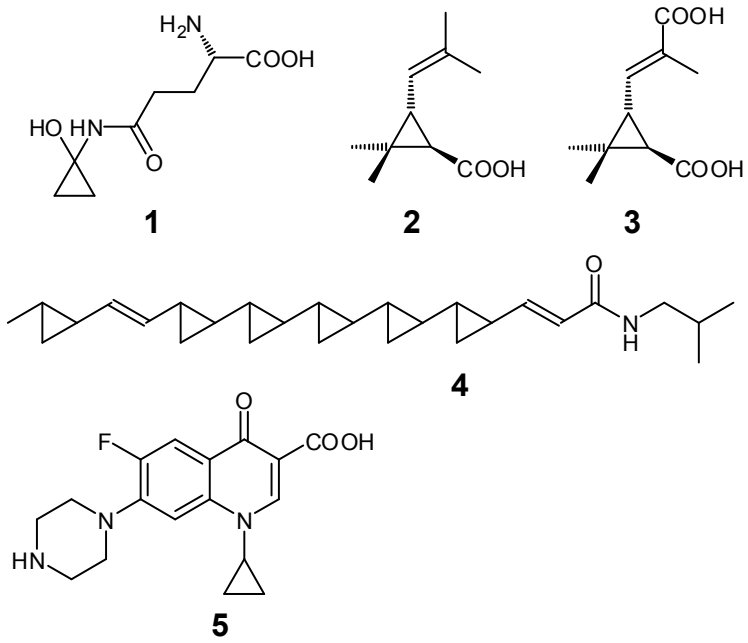
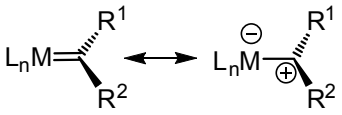


Abbildung 3. Cyclopropane in Wirkstoffen/Naturstoffen.

In der Natur und damit auch in der Pharmazie ist der Cyclopropan-Ring ein interessantes Strukturelement. Der Inhaltsstoff Coprin (**1**) des Faltentintlings *Coprinus atramentarius* spaltet in der Hitze oder im sauren Milieu 1-Aminocyclopropanol ab, welches im menschlichen Körper die Acetaldehyddehydrogenase hemmt und zu erheblichem Unwohlsein nach Alkoholgenuss führt. Die aus den Blüten von Chrysanthemen isolierbaren Ester der Chrysanthemum- (**2**) und der Pyrethrinsäure (**3**) ergeben die Klasse der Pyrethroid-Insektizide. Aus der Bakteriengattung *Streptomyces* konnte die Verbindung U-106305 (**4**) mit beachtlichen sechs Cyclopropan-Ringen isoliert werden. Auch ist das im Alltag für die Fruchtreifung verantwortliche Phytohormon Ethylen wichtig, das aus der 1-Aminocyclopropancarbonsäure (ACC) durch ACC-Oxidase freigesetzt wird. Der Wirkstoff Ciprofloxacin (**5**) ist ein Breitbandantibiotikum.

1.3 Mechanistische Vorstellungen zur katalytischen Cyclopropanierung von Olefinen

Klassisch wurde aus Diazoverbindungen Stickstoff mit Silber- oder Kupferkatalysatoren abgespalten. Dies fand vor allem Anwendung mit der *Wolff*-Umlagerung von α-Diazocarbonyl-Verbindungen. Dabei wurde beobachtet, dass speziell beim Einsatz von Kupferbronzen oder Kupferoxiden, unter bestimmten Bedingungen, statt der Umlagerung eine Insertion der Diazoverbindung in die OH- oder NH-Gruppe von Alkoholen oder Aminen stattfand. *Yates*[16] postulierte, dass dieser Reaktionsweg nicht über ein instabiles, kurzlebiges, freies Carben erfolgen konnte, sondern, dass dieses, im Fall von elementarem Kupfer, an dessen Oberfläche durch die freien Valenzelektronen des Metalls stabilisiert sein musste (Schema 6). Damit erklärte er auch das Entstehen der meist als Nebenprodukt auftretenden „Carbendimeren". Diese Annahme war zwar lange Zeit akzeptiert, jedoch fehlte ein Beweis der tatsächlich aktiven Metallcarben-Zwischenstufe. Dies gelang erst in jüngerer Zeit durch die Synthese und Charakterisierung von langlebigeren Metall-Carben-Komplexen bzw. deren spektroskopischen Nachweis während der Reaktion.[17] Unter anderem gelang es *Che* eine Kristallstruktur von kinetisch stabilisiertem, Porphyrin-substituierten Metallcarbenoid [Ru($CHCO_2Et$)-(H_2O)(ttppp)] zu erhalten, dessen Fähigkeit zur Cyclopropanierung von Styrol ebenfalls gezeigt werden konnte.[17g]



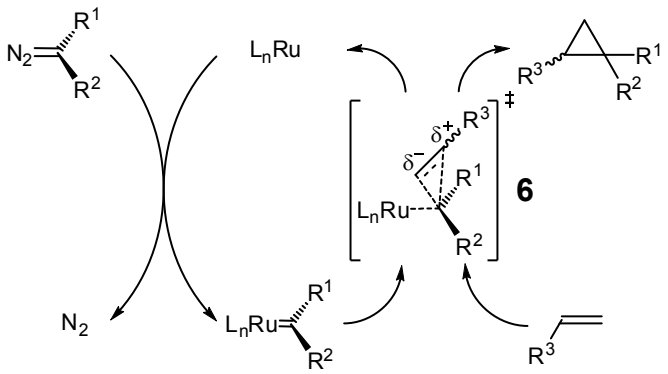
Schema 6. Resonanzstabilisierung eines Metallcarbens.

Die nachfolgend dargestellten möglichen Mechanismenmodelle wurden aus dem Studium von Carbenübertragungsreaktionen unter Katalyse durch Palladium-, Kupfer-, Wolfram- und vor allem Rhodiumkomplexe entwickelt.

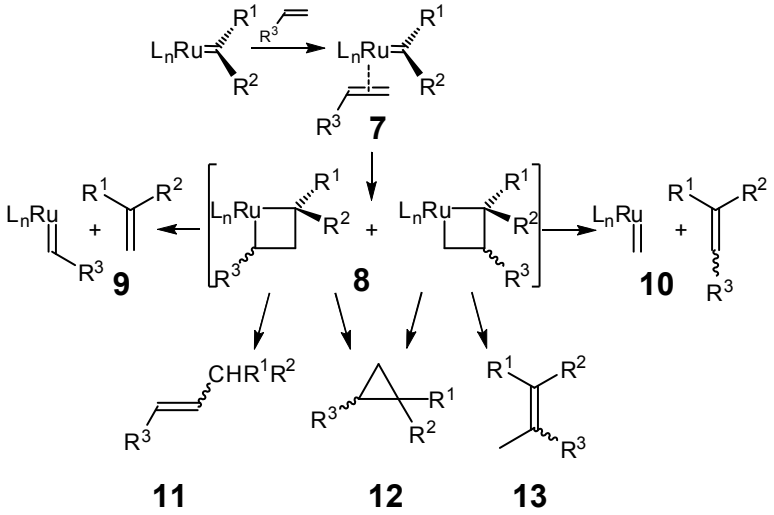
Teyssié[18] schlug zwei grundlegende Reaktionsmechanismen zur Reaktion des Metallcarbens mit einem Substrat vor. Hier wird speziell die Reaktion von Ruthenium mit Olefinen zum Cyclopropan dargestellt (Schema 7, 8).

Zum einen ist bei Komplexen, die nur eine freie Koordinationsstelle haben, die Reaktion nur über einen carbenoiden Weg möglich. Hier greift das Olefin direkt am elektrophilen Metall-Carben-Komplex über einen frühen, mehr unsymmetrischen

Übergangszustand **6** an, bei dem eine positive Partialladung an dem Olefinkohlenstoffatom induziert wird, das weiter vom Metallzentrum entfernt liegt (Schema 7)[19]. Komplexe mit zwei leicht zugänglichen Koordinationsstellen können prinzipiell nach einem Koordinationsmechanismus reagieren, bei dem auch das Olefin zunächst an das Metallzentrum gebunden wird (Olefinkomplex **7**). Aus dem als Zwischenstufe gebildeten Metallacyclobutan **8** kann durch reduktive Eliminierung das gewünschte Cyclopropan **12** entstehen. Durch Spalten einer Ru-C-Bindung gefolgt von einer Metalleliminierung und einem Hydridshift können auch die Olefinhomologe **11**, **13** sowie durch eine [2+2]-Cycloreversion die Metatheseprodukte **9**, **10** entstehen (Schema 8)[19].

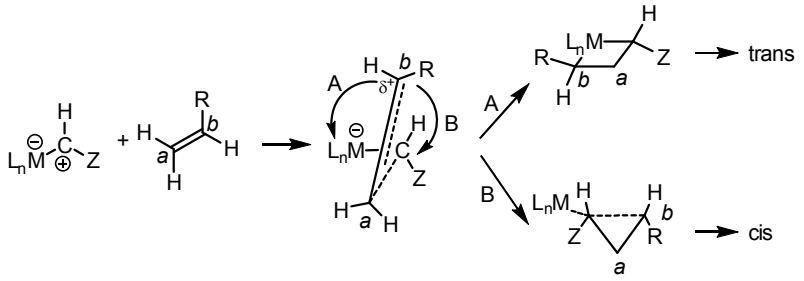


Schema 7. Reaktion einer Diazoverbindung über den Carbenoidmechanismus.



Schema 8. Reaktion einer Diazoverbindung über den Koordinationsmechanismus.

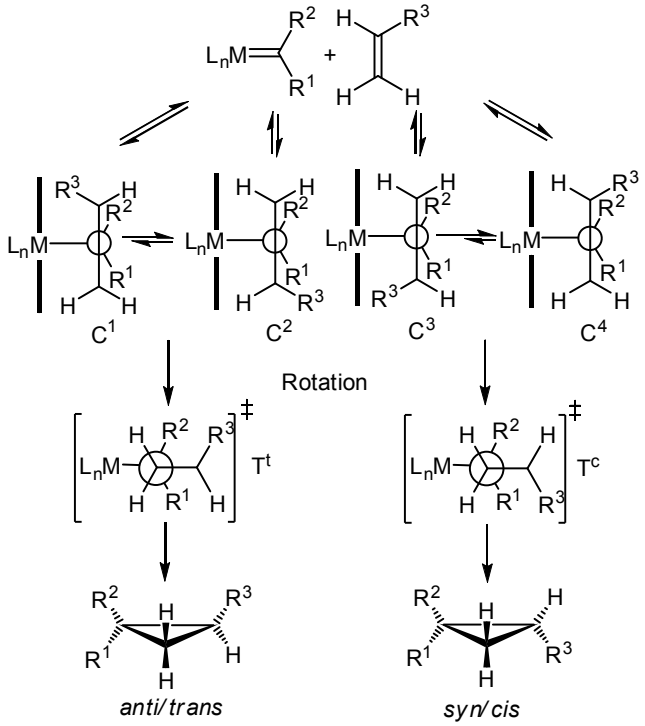
Nach *Casey*[20] erfolgt der Angriff des elektrophilen Carbenoids am geringst substituierten Atom C^a des Olefins, so dass die dabei entstehende positive Partialladung vom Substituenten R stabilisiert werden kann (Schema 9).



Schema 9. Cyclopropanierung über einen „geschlossenen“ (Weg A) und einen „offenen“ (Weg B) Übergangszustand.

Das somit positivierte Atom C^b kann nun in einem Rückseitenangriff den Metallkomplex ML_n aus dem Carben verdrängen und direkt das *cis*-Cyclopropan bilden (Weg B). Diese Möglichkeit wird „offener“ Übergangszustand genannt. Der zweite Weg geht über einen „geschlossenen“ Übergangszustand, bei dem sich ähnlich dem Koordinationsmechanismus ein Metallacyclobutan ausbildet, das dann durch reduktive Eliminierung das *trans*-Cyclopropan entstehen lässt (Weg A).

Doyle[5] postulierte als Mechanismus die reversible Bildung eines π-Komplexes zwischen dem Carbenoid und dem Olefin (Schema 10).



Schema 10. Mechanismus der Olefin-Cyclopropanierung nach *Doyle* (R^1>R^2, aliphatisch).

Dabei sind vier Anordnungen möglich, von denen C^2 und insbesondere C^4 aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und den Liganden des Metallzentrums (hier als „Wand“ dargestellt – im Fall von z.B. $[Rh_2(OAc)_4]$, $[W(CO)_5]$) die energetisch günstigsten sind. Anschließend rotiert das Olefin so, dass die sich lösende Doppelbindung parallel zur Carben-Metallachse steht und das höher substituierte Olefinkohlenstoffatom vom Metallzentrum weg zeigt. Dadurch wird auch, wie im Mechanismus nach *Casey*, die entstehende Partialladung im Olefin besser stabilisiert. Nun kann durch Bildung von σ-Bindungen und Abspaltung von L_nM aus den beiden Übergangszuständen T^t und T^c das *trans*- bzw. das bevorzugtere *cis*-Cyclopropan entstehen. Dieses Modell wurde von *Doyle* noch verfeinert, um die größere *trans*-Selektivität bei Cyclopropanierungen mit Diazoessigsäureestern zu erklären (Abbildung 4).

Ausgehend vom π-Komplex C^2 wird der Übergangszustand T^t gebildet, welcher eine zusätzliche Stabilisierung des δ^+-Kohlenstoffatoms durch das Estercarbonyl-Sauerstoffatom erfährt; aus T^t entsteht bevorzugt das *trans*-Produkt.

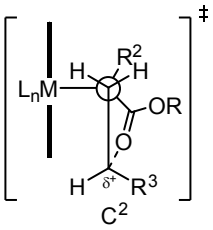
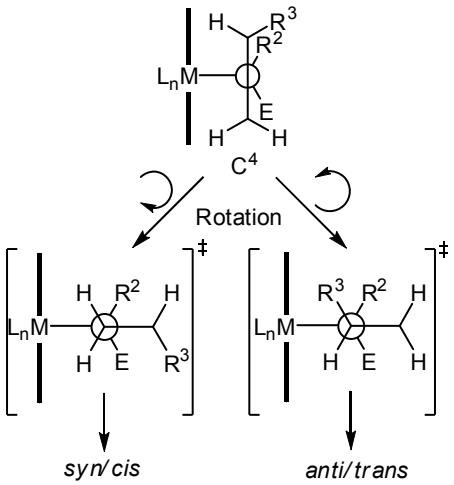


Abbildung 4. Zusätzliche Stabilisierung des Übergangszustands führt zu höherer *trans*-Selektivität.

Das Modell von *Kodadek*[21] verfolgt einen ähnlichen Ansatz, um die Einflüsse auf die Selektivität bei Verwendung von Diazoestern zu erklären (Schema 11). Hier wird vom stabilsten π-Komplex C^4 des *Doyle*-Mechanismus ausgegangen und basierend darauf die Selektivität erklärt.



Schema 11. Modell nach *Kodadek* (E = COOR)

Wenn die sterische Wechselwirkung zwischen R^3 und den Komplexliganden (L_n) dominiert, dann erfolgt die Rotation im Uhrzeigersinn, und es entsteht das *syn*-Produkt. Ist die sterische Wechselwirkung von R^3 und E größer, rotiert das Olefin in entgegengesetzter Richtung, und es bildet sich das *anti*-Cyclopropan.

Davies[22] stimmt mit dem Modell von *Doyle* überein und beschreibt den Übergangszustand ebenfalls als konzertiert und asynchron, mit einer Stabilisierung der am Olefin auftretenden Ladung durch die elektronenziehende Gruppe (hier Ester). Durch die Beobachtung, dass Vinylcarbenoide (R^2 = substituierter Vinylrest) mit hervorragender Diastereoselektivität und *trans*-Alkene nur mit stark verringerter Reaktivität reagieren, schloss *Davies*, dass der Angriff des Olefins side-on zur „Ligandenwand“ erfolgen muss (wie in Abbildung 4 bereits dargestellt). Auch stehen das Carbenoid und der Komplex gestaffelt zueinander (Abbildung 5).

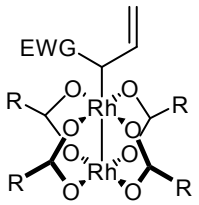


Abbildung 5. Gestaffelte Anordnung des Carbenoids (EWG = elektronenziehende Gruppe).

Singleton und *Davies*[23a] modifizierten dieses Modell dahingehend, dass die Annäherung des Olefins (hier Styrol an das Carben-C-Atom des Ethoxycarbonylcarben-$Rh_2(OAc)_4$-Komplexes) nicht side-on sondern eher end-on sein müsste (siehe **6** in Schema 7), da der Einfluss an der Reaktionskinetik durch die Substitution von ^{12}C durch ^{13}C am terminalen olefinischen C-Atom am größten ist. Auch wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass der Reaktionsablauf in Stufen stattfinden kann. Da sich der strukturelle Unterschied zwischen den beiden verwendeten Katalysatoren [Rh_2(octanoat)$_4$] und [Rh_2(*S*-DOSP)$_4$] nicht auf die Kinetik niederschlägt, wurde von einem frühen Übergangszustand ausgegangen, bei dem die Liganden nur geringen Einfluss ausüben.

Die Abspaltung von N_2 aus der Diazoverbindung wird nach DFT-Rechnungen[23a] sowie auch experimentell als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet.

Beim Modell von *Corey*[24] wird eine ganz neue Möglichkeit für die Reaktion zwischen Carbenoid und Olefin (hier terminale Alkine) aufgezeigt. Demnach soll die Reaktion statt über eine [2+1]-Cycloaddition nun über eine [2+2]-Cycloaddition erfolgen, wobei im Übergangszustand eine Bindung des zweizähnigen Carboxylat-

Liganden am aktiven Metallzentrum gelöst wird und das Olefin mit dem *endo*-ständigen olefinischen C-Atom am Metall koordiniert. Im Gegensatz zur Vorstellung von *Davies* steht hier das Carbenoid ekliptisch zu den äquatorialen Liganden (senkrecht zur Metall-Metall-Bindung) (Abbildung 6). Es sind Kristallstrukturen **14a**,**b** bekannt, in denen das Lösen der Liganden bei der Reaktion von $[Rh_2(OOCCF_3)_4]$ **15b** mit Pyridin geschied.[25]

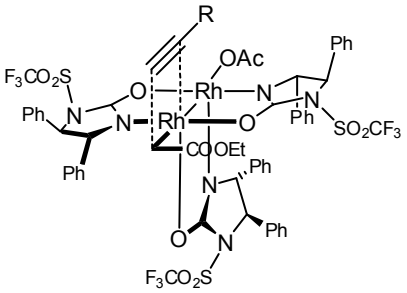
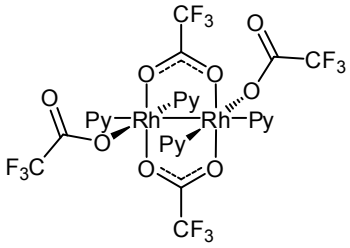
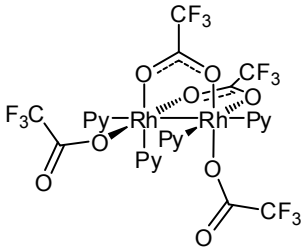


Abbildung 6. Übergangszustand nach *Corey* als [2+2]-Cycloaddition.



14a

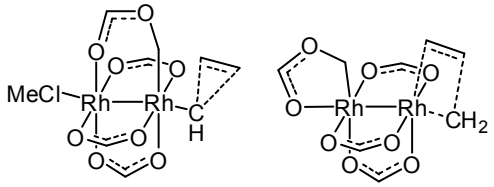


14b

Singleton[23b] widersprach dieser Vorstellung von *Corey* jedoch vehement, indem er die Reaktionen mit seiner Kinetischen-Isotopen-Effekt-Methode wiederholte und seinen Mechanismus bestätigte.

Howell[26] untersuchte die oben genannten Modelle von *Davies*, *Singleton* und *Corey* in einer theoretischen Studie mittels DFT-Rechnungen am vereinfachten System $[Rh_2(formiat)_4]$ mit CH_2N_2 als Diazokomponente, C_2H_4 als Olefin und MeCl als Lösemittel. Weiter wurde die Abspaltung von N_2 als irreversibler, geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen, auch ist die Bildung des Cyclopropans aus Ethylen und dem Carbenoid irreversibel. Aus den Berechnungen unter Berücksichtigung des Lösemitteleinflusses gehen drei Reaktionswege hervor. Der erste entspricht den klassischen Ansichten unter Erhalt der äquatorialen Liganden des Katalysators. In den beiden anderen insertiert zunächst das Carben in eine Rh-O-Bindung des Liganden, wobei die Aktivierungsbarriere für die N_2-Abspaltung für das nachfolgende, zweite Diazomethan-Molekül gesenkt wird (Abbildung 7).

Die axiale Koordination (längs zur Metall-Metall-Achse) des Lösemittels begünstigt diese Insertion und die Bildung der aktiven Spezies. Beim zweiten Weg bleibt dann diese Konstitution **16** erhalten, während der dritte Weg ähnlich dem Vorschlag von *Corey* eine Umlagerung eines zweizähnigen Formiat-Liganden unter Bildung von **17** verlangt.



16 **17**

Abbildung 7. Übergangszustände nach DFT-Rechnung.

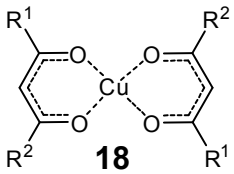
1.4 Metallkatalysatoren für die Stickstoffabspaltung aus Diazoverbindungen

1.4.1 Historisches

Silberrad und *Roy* entdeckten 1906, dass es mit Kupferstaub bei Temperaturen über 80 °C möglich ist, Ethyl-diazoacetat, statt innerhalb von Jahren am Sonnenlicht, binnen Sekunden explosionsartig zu zersetzen.[27] Bis in die 1960er Jahre wurde mit Kupferbronze und Kupfersulfat heterogene Katalyse betrieben, was sich mit den, im organischen Solvens löslichen Kupferkomplexen, wie $[Cu(acac)_2]$ von *Nozaki*[28] und $[Cu(PR_3)]X$ (R = Alkyl, Aryl) von *Moser*[29], änderte. *Salomon* und *Kochi*[30] fanden 1972, dass sich $Cu(OTf)\bullet 0.5\ C_6H_6$ (OTf = Trifluormethansulfonat) wegen seines schwach nukleophilen Anions und des damit „nackten“ Cu^+-Ions hervorragend zur Diazozersetzung eignet. Nachteil ist jedoch die hohe Oxidationsempfindlichkeit des Komplexes. Später berichteten *Salomon*[31] sowie *Wittig* und *Schwarzenbach*[32], dass auch der Cu^{II}-Komplex $Cu(OTf)_2$ eingesetzt werden könnte, da Kupfer(II) durch die Diazoverbindung zu Kupfer(I) in situ bei 65 °C reduziert wird; zu diesem Zweck kann auch Phenylhydrazin[33] verwendet werden. In derselben Zeit wurden von *Teyssié* Palladium(II)-acetat[34] und dimeres Rhodium(II)-acetat[35, 36] als Katalysatoren eingeführt. *Hubert* und *Noels*[18] publizierten 1980 erstmals die erfolgreiche katalytische Zersetzung von Diazoverbindungen mit dem Ru^{II}/Ru^{III}-Komplex

$[Ru_2(OAc)_4Cl]$, und ein Jahr später führte *Doyle*[37] den Ru(0)-Cluster $[Ru_3(CO)_{12}]$ ein. Jedoch zeigten beide Komplexe im Vergleich zu den gängigen Kupfer- und Rhodium-Katalysatoren bei Cyclopropanierungen eine eher bescheidene Effizienz.

1.4.2 Katalysatoren

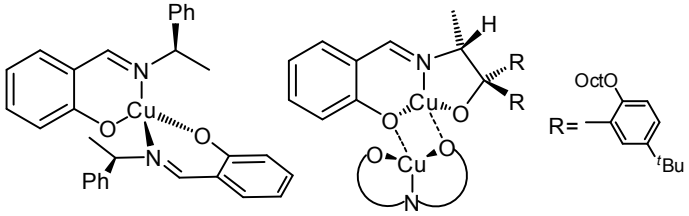


18

$Cu(acac)_2$: $R^1=R^2=CH_3$
$Cu(tfacac)_2$: $R^1=CF_3$, $R^2=CH_3$
$Cu(hfacac)_2$: $R^1=R^2=CF_3$

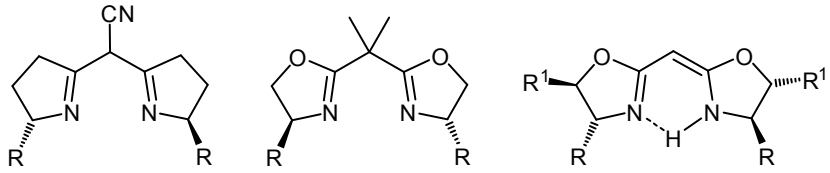
Anhand von derivatisierten Cu^{II}-acetylacetonat Komplexen **18** wurde der Einfluss des Liganden auf die Reaktivität/Selektivität von Carbenübertragungen untersucht.[38] Je stärker der Elektronenzug des Liganden, desto stärker *Lewis*-sauer ist das Metallzentrum, d.h. die Reaktivität ist höher bei verringerter Selektivität. Im Gegensatz dazu ist beim „nackten" Cu^{I}, mit z.B. Triflat oder Tetrafluorborat als Gegenion, kein Einfluss des „Liganden" und somit auch eine Reaktion beobachtbar, die nur von der Olefin/Carben-Beziehung abhängt. Einzig die Olefinkonzentration ist von Belang, da das Olefin an das Metallzentrum koordinieren kann und die Reaktion inhibiert, was auch von Pd^{II}-Komplexen bekannt ist (siehe Koordinationsmechanismus).[30, 39]

Der erste chirale Kupfer(II)-Komplex **19** ist 1966 von *Nozaki*, *Moriuti*, *Takaya* und *Noyori* dargestellt worden und enthält einen Salicylaldimin-Liganden.[40] Jedoch erreichte man bei der Cyclopropanierung von Ethyl-diazoacetat mit Styrol nur einen ee-Wert von 6%. *Aratani*[41] konnte durch Modifikation des Liganden zu Komplex **20** bei der Reaktion von Diazoessigsäureestern mit 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien zu Chrysanthemumsäureestern mit dem, in der Versuchreihe größten Estersubstituenten (Menthyl), einen Enantiomerenüberschuss von 94% (*trans*-Isomer) und eine Diastereoselektivität von 86% erreichen.



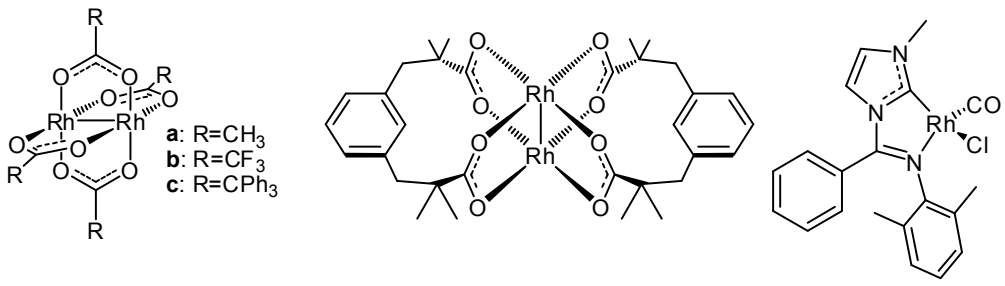
19 **20**

Pfalz[42] synthetisierte den Semicorrin(**21**)-Kupfer(II)-Komplex, mit dem bis zu 97% ee erreicht wurden. *Masamune*[43], *Evans*[33] und *Pfalz*[44] entwickelten davon ausgehend Komplexe mit den ebenfalls C_2-symmetrischen Bisoxazolin-Liganden **22** und **23**, mit welchen bis zu 99% ee und *E*/*Z*-Verhältnisse von 94:6 bei der Cyclopropanierung von Diazoessigsäureestern mit Styrol und anderen mono-, *trans*-di- und terminal-disubstituierten Olefinen erreicht werden können. Auch hier zeigt sich, dass die Selektivität um so höher ist, je größer der Substituent am Liganden und am Diazoester ist. Die als Präkatalysatoren zu betrachtenden Kupfer(II)-Dichelat-Komplexe müssen, wie beim $Cu(OTf)_2$, zunächst zur aktiven Kupfer(I)-Spezies reduziert werden und verlieren dabei einen Liganden. Alternativ kann auch, wie beim Liganden **22** ausschließlich möglich, direkt mit CuOTf der aktive Komplex in situ erzeugt werden.[33]



21 **22** **23**

Der in jüngerer Zeit vermutlich am häufigsten benutzte Katalysator für Carbentransferreaktionen ist das wasserfreie, luft- und wasserstabile $[Rh_2(OAc)_4]$[34, 35, 36, 45] (**15a**). Der Komplex weist eine Schaufelrad-Struktur (*paddlewheel*) auf. Er hat pro Metallzentrum nur eine freie Koordinationsstelle und bildet mit *Lewis*-Basen in einem temperatur- und druckabhängigen Gleichgewicht Addukte, die die katalytische Diazozersetzung inhibieren.[46] Diese Eigenschaft der $[Rh_2^{4+}]$-Komplexe kann auch anderweitig genutzt werden, z.B. als Indikator für CO, da sich die Farbe des Komplexes abhängig von der Konzentration in der Luft ändert.[47] Auch koordinieren an die Rhodium-Zentren, anders als bei Kupfer(I), keine Olefine, es sei denn man ersetzt die Acetat-Liganden durch stark

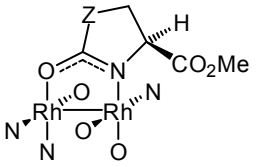


15 **24** **25**

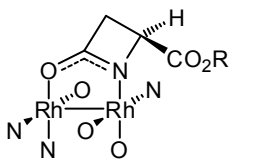
elektronenziehende Liganden, wie im Dirhodium-tetrafluoracetat $[Rh_2(tfa)_4]$[48] (**15b**). Diese Koordination von verschiedenen Olefinen hat jedoch beim Rhodium-Katalysator keinen Einfluss auf die Selektivität.[5b] Insgesamt ist die Stereoselektivität von, durch Rh^{II}-carboxylate katalysierten, Cyclopropanierungs-reaktionen nicht sehr ausgeprägt und lässt sich hauptsächlich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Reaktanden und am Liganden wie in (**15c**) in Richtung des thermodynamisch stabileren *trans*-Produktes verschieben. Eine Konkurrenzreaktion zur Cyclopropanierung ist die Carben-Insertion vornehmlich in sekundäre C-H-Bindungen. Hier bilden die Katalysatoren **15a**,**b** ein 1:1 Gemisch aus Insertions- und Cyclopropanierungsprodukt (*trans*-Anethol mit verschiedenen *para*-substituierten Methyl-phenyldiazoacetaten), während der sterisch anspruchsvolle Komplex **15c**[49a] mehr die Insertion und das verbrückte $[Rh_2(esp)_2]$[49b] (**24**) mehr die Cyclopropanierung begünstigt.[50] Auch zeigt der Komplex $[Rh_2(pivalat)_4]$, dessen Ligand als Analogie zum unverbrückten esp-Liganden gesehen werden kann, keine *E*/*Z*-Selektivität bei der Reaktion zwischen Ethyl-α-diazobutyrat und Styrol, während der verbrückte Komplex **24** ein *E*/*Z*-Verhältnis von 2 erzeugt.[51] *Tilset*[52] berichtete über den einkernigen Rh^{II}-Komplex **25**, der in sehr hoher Ausbeute (98%), nach Aktivierung mit AgOTf, das *cis*-Cyclopropan (Styrol mit EDA, *E*:*Z* < 1:99) liefert.

Eine andere Ligandengruppe sind die unsymmetrischen Carboxamid-Liganden. Der erste hatte vier Acetamidat-Liganden, der bei der Synthese hauptsächlich in der *cis*-(2,2)-Anordnung erhalten wurde. Rhodiumacetamid-Katalysatoren zeigen eine geringere Reaktivität jedoch eine höhere Selektivität.[53] Das Hauptproblem ist, dass bei ihrer Synthese meistens von $[Rh_2(OAc)_4]$ ausgegangen wird und neben den Konstitutionsisomeren auch konstitutionsverschiedene Komplexe gebildet werden, da nicht jeder Acetat-Ligand zwingend ausgetauscht wird. So haben Mitarbeiter von *Corey*[54a] 12 Isomere des Komplexes $[Rh_2(OAc)_n(R,R\text{-dpti})_{4-n}]$ abgetrennt, die Struktur bestimmt und auf ihre Selektivität hin untersucht. *Doyle*[54b] und Mitarbeiter beobachteten zeitaufgelöst, mittels massen-spektrometrischen Methoden, die Entstehung der einzelnen Isomere bei der Reaktion von $[Rh_2(OAc)_4]$ mit dem Acetamidat-Ligand 5*S*-MEPY zum Komplex **26a**. Ein weiteres Problem ist die Amidresonanz der Carboxamid-Funktionalität, da für eine erfolgreiche Komplexierung die *E*-Form vorliegen muss, was durch das Verwenden von cyclischen Liganden gelöst wurde. Auf dieser Basis entwickelte

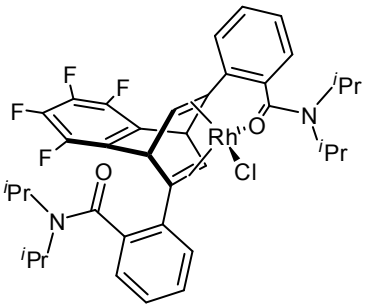
Doyle[55] eine Reihe von chiralen Rhodiumkatalysatoren, z.B. **26** und **27**, die alle mehrheitlich in der *cis*-(2,2)-Form vorliegen und unter Katalysebedingungen isomerisierungsstabil sind. Sie zeigen bei Cyclopropanierungen und C-H-Insertionen gute bis sehr gute Enantiomerenüberschüsse.



a: Z=CH_2: Rh_2(5*S*-MEPY)$_4$
b: Z=O: Rh_2(4*S*-MEOX)$_4$



a: R=Me: Rh_2(4*S*-MEAZ)$_4$
b: R=Bn: Rh_2(4*S*-BNAZ)$_4$



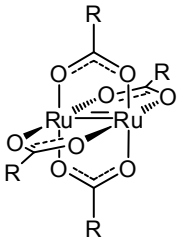
26 **27** **28**

Ein anderer interessanter Ansatz auf der Suche nach enantioselektiven Katalysatoren für die carbenoide Si-H-Insertion ist die Komplexierung von [$Rh_2(OAc)_4$] an Nonapeptide, welche zwei Aminosäuren mit Carboxylgruppe beinhalten und so zwei Ligandenpositionen verbrücken.[56] Mit chiralen, einkernigen Rhodium(I)-Olefinkomplexen **28** sind bei der Cyclopropanierung von kernsubstituierten Styrolen mit Diazomalonsäureestern, nach der Aktivierung mit Na[B(3,5-$(CF_3)_2$-$C_6H_3)_4$] ebenfalls gute Enantiomerenüberschüsse in moderaten bis guten Ausbeuten möglich.[57]

Vom im Periodensystem benachbarten Ruthenium existieren zu [$Rh_2(OAc)_4$] strukturanaloge Verbindungen, die jedoch eine Metall-Metall-Doppelbindung und zwei ungepaarte Elektronen am Metall besitzen.[58] Der Komplex [$Ru_2(OOCCF_3)_4$] (**29b**) eignet sich zur Cyclopropanierung, während der analoge Acetat-Komplex **29a**, unter Aktivierung durch den eingesetzten Diazoessigsäureester, hauptsächlich mit Olefinen die Metatheseprodukte liefert, ähnlich den Grubbs-Katalysatoren. *Lewis*[59] synthetisierte einen ähnlichen Komplex mit [Ru_2^{2+}]-Kern, isoelektronisch (d^7) zum [Rh_2^{4+}]. Er erkannte, dass [$Ru_2(CO)_4(OAc)_2]_n$ (**30a**) als Polymer vorliegen muss, bei dem die einzelnen Einheiten in einer *catena*-Struktur über jeweils zwei Ru-O-Bindungen verknüpft sind. Die Monomere bilden eine Sägebock-Anordnung (*sawhorse*), wie erstmals für die Komplexe [$Ru_2(CO)_4(OOCPh)_2$] und [$Ru_2(CO)_4(OOCPh)_2]_n$ (**30b**) von *Strähle*[60] durch Kristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte.

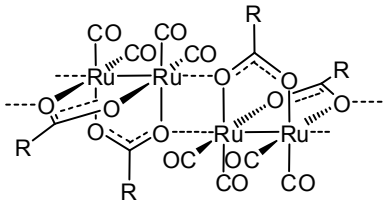
Mit *Lewis*-Basen kann das Polymer [$Ru_2(CO)_4(OOCR)_2]_n$ leicht depolymerisiert werden, da sie sich, wie beim Rhodium, leicht an die axiale Position (*trans*-ständig

zur Ru-Ru-Bindungsachse) anlagern können. Je nach *Lewis*-Basizität sind diese Addukte von unterschiedlicher Stabilität. Axiales Kohlenmonoxid wird meist sehr schnell wieder eliminiert, und man erhält wieder das schwerlösliche Polymer, während Acetonitril sich erst bei höherer Temperatur abspaltet. Die Darstellung von [Ru_2^{2+}]-Kern-Komplexen erfolgt meist entweder durch Erhitzen von [$Ru_3(CO)_{12}$] mit dem jeweiligen protisch-sauren Liganden, seltener direkt aus $RuCl_3$ unter reduktiven Bedingungen oder durch Verdrängen des Liganden z.B. aus dem Acetat-Komplex durch den protonierten oder als Salz vorliegenden Austauschliganden.



a: R=Me
b: R=CF_3

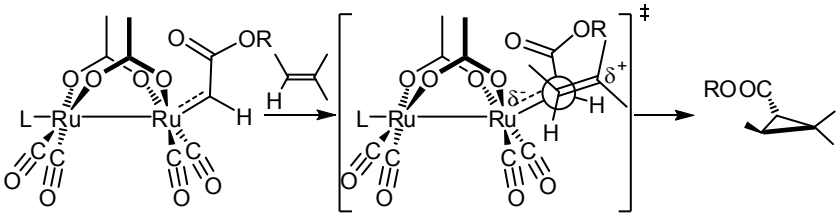
29



a: R=Me
b: R=Ph

30

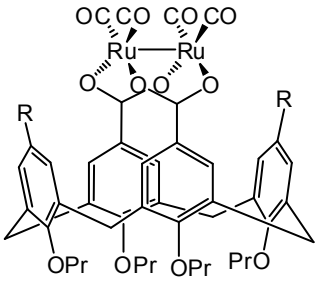
Maas und Mitarbeiter[61] testeten den Acetonitril-haltigen sowie den polymeren Komplex **30a** erfolgreich auf seine Eignung für die Cyclopropanierung. Die Stereoselektivität und Ausbeute bei der Reaktion von Styrol mit Diazoessigsäure-methylester, ist mit denen, bei Verwendung von [$Rh_2(OAc)_4$] vergleichbar. Bei trisubstituierten Olefinen ist der Ruthenium-Katalysator stark *Z*-selektiv.[62] Im Unterschied zum Rh-Komplex, dessen Liganden eine „Wand“ bilden, ragt hier durch die Sägebockanordnung eine Hälfte davon in die Koordinationssphäre des Metallcarbens und schränkt dessen Drehbarkeit ein (Schema 12).



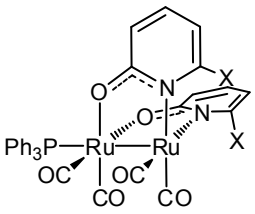
Schema 12. Besondere *syn*-Selektivität von [$Ru_2(CO)_4(OAc)_2$]; Modell nach *Maas*.

Daneben gibt es die von *Seitz* hergestellten Calixaren-verbrückten Dicarboxylat-Komplexe **31**.[63] Unsymmetrische Pyridonat-verbrückte Ru-Komplexe[64], vom Typ **32** wurden von *Schäffler* hergestellt und auf ihre Stabilität in der Katalyse hin

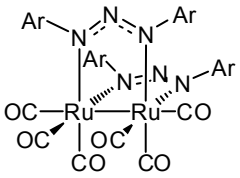
untersucht.[65] Derivate der symmetrischen, per se nicht gerüstchiralen Triazen-Komplexe **33**[66] wurden von *Leger*[67] auf die Eignung zur Cyclopropanierung untersucht. Weitere Ru-Katalysatoren sind in der Übersicht [19] zu finden.



31

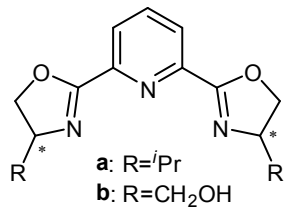


32

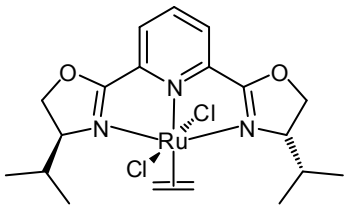


33

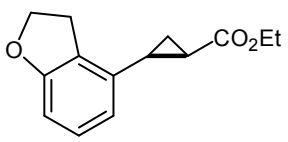
Die bisher besten Ergebnisse in Sachen Steuerung der Diastereo- oder Enantioselektivität finden sich bei mehrzähnigen Liganden mit N-Donoratomen oder in Kombination mit O- und P-*Lewis*-Basenfunktionen. So bildet der enantiomerenreine [Ru^{2+}]-Komplex von *Nishiyama*[68], der in situ aus [$RuCl_2$(*p*-Cymol)]$_2$ und dem Pybox-Liganden **36a** entsteht, in guten Ausbeuten *trans*-selektiv Cyclopropane (Styrol mit *tert*-Butyl-diazoacetat oder Ethyl-diazoacetat) mit einem Diastereomerenüberschuss von 96% und einem Enantiomerenüberschuss von 94%. Der isolierbare Komplex **34** wird auf die gleiche Weise in einer Ethylenatmosphäre dargestellt und zeigt gleiche katalytische Aktivität. Er findet sogar Anwendung in einem Multikiloprozess in der industriellen Pharmaproduktion, wobei das Cyclopropan **35** als Zwischenstufe in der Synthese eines Melatonin-Agonisten (aus der Gruppe der Antidepressiva) auftritt. Eine wasserlösliche Variante des Pybox-Liganden **36b** ermöglicht die gleiche Selektivität in einem Toluol/Wasser-Gemisch.



36

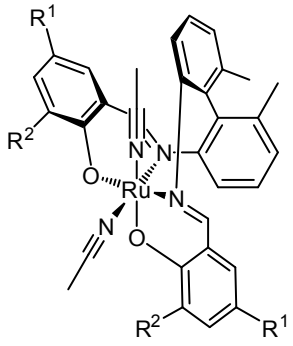


34

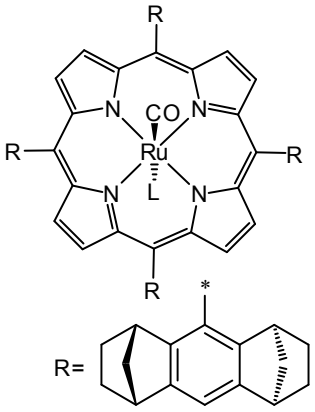


35

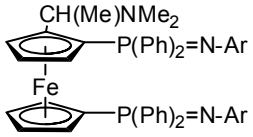
Ebenfalls *E*-selektiv und in sehr guten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen katalysiert der Komplex **37** von *Scott*[69] Cyclopropanierungsreaktionen mit Diazoessigsäureestern. Auch zeigen die Ruthenium-porphyrine **38** eine vergleichbare Diastereoselektivität bei guter Enantioselektivität.[17f, 70] Eine jüngere Entdeckung ist, dass aus $RuCl_2(DMSO)_4$ und Iminophosphoranylferrocen **39** in situ erzeugte Katalysatoren sehr hohe ee-Werte bei stark variierenden dr-Werten zeigen.[71]



37



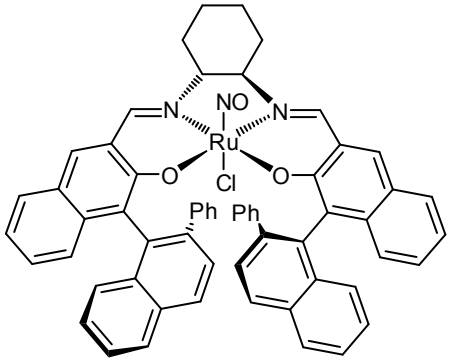
38



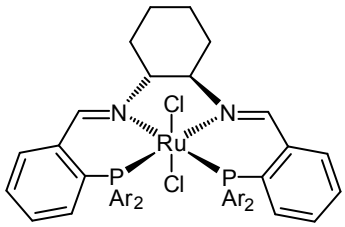
39

Einer der wenigen Katalysatoren, die *Z*-Cyclopropane bevorzugt erzeugen, ist der Salen-Komplex **40** von *Katsuki*[72], wenn auch in moderaten Ausbeuten. Um eine freie Koordinationsstelle zu erzeugen, muss er durch Bestrahlen aktiviert werden, vorzugsweise ohne UV-Anteil, um die unselektive Zersetzung der Diazokomponente zu vermeiden. Die [RuCl(PNNP)]X-Katalysatoren **41** von *Mezzetti*[73] können auch *E*/*Z*-Werte von 1:99 bei sehr guter Enantioselektivität und guter Ausbeute (1-Octen mit EDA) erreichen.

Neben den oben genannten späten Übergangsmetall-Komplexen sind u.a. auch Eisen- und Cobalt-Porphyrin-, Cobalt-Salen- und Gold-NHC-Komplexe bekannt, die bei ähnlichen Testreaktionen die Cyclopropanierung effektiv und effizient katalysieren.[6, 74]



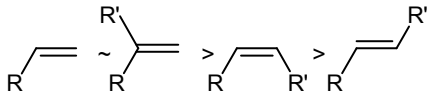
40



41

1.5 Einflüsse auf Reaktivität und Selektivität der Cyclopropanierungskatalyse[5, 12]

Neben den vorhergehend dargestellten Einflüssen der Liganden und der damit komplexierten Metalle auf die Cyclopropanierung, müssen noch weitere Parameter der Reaktionsführung zum gewünschten Produkt berücksichtigt werden. Die Anwesenheit von Luft während der Katalyse hat nahezu keinen Einfluss auf die Ausbeute, es sein denn bei den oxidationsempfindlichen Kupfer(I)-Komplexen. Wie im allgemeinen bei Katalysen üblich, ist auch die Reaktionstemperatur entscheidend. So steigen Diastereo- und Enantioselektivität bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur. Da sehr häufig das *trans*-Cyclopropan das Hauptprodukt ist, leisten sterisch anspruchsvolle Substituenten am Olefin (dort geringerer Einfluss) sowie an der Estergruppe der Diazoacetat-Komponente einen großen Beitrag zur Bildung dieses thermodynamisch stabileren Isomers. *Davies* führte dies ergänzend (insbesondere bei der Reaktion von α-Aryldiazo-verbindungen mit Styrol) auf π-π-Wechselwirkungen zwischen Carbenoid und Olefin zurück.[75] Auch können große (chirale) Estergruppen die Enantioselektivität erhöhen. α-Donor-/Akzeptor-substituierte Diazoester zeigen eine größere Diastereoselektivität als Akzeptor- bzw. Akzeptor-/Akzeptor-substituierte. Substitutionsgrad und -muster des Olefins haben auch einen Einfluss auf die Reaktivität (Schema 13).[50]



Schema 13. Einfluß der Alken-Konstitution und -Konfiguration auf die Reaktivität bei der Reaktion mit α-Donor-/Akzeptor-substituierten Diazoestern (R, R' = Alkyl).

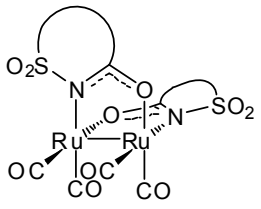
Katalytische Cyclopropanierungsreaktionen mit Diazoverbindungen verlaufen fast immer stereospezifisch, d.h. unter Erhalt der Konfiguration des Olefins. Im Olefin z.B. *cis*-ständige Substituenten sind auch später im Cyclopropan *cis*-ständig, wobei *trans*-Olefine im Allgemeinen in geringerer Ausbeute reagieren als *cis*-Olefine.[76] Auch ist die Wahl des Lösemittels von Bedeutung. Da, wie vorhergehend bereits erwähnt, die axialen Positionen der zweikernigen Rhodium- bzw. Ruthenium-Komplexe mit *Lewis*-Basen abgesättigt werden können, ist es erforderlich, nur schwach koordinierende Lösemittel zu verwenden, wie z.B.

Benzol, Toluol usw., chlorierte Kohlenwasserstoffe oder ionische Flüssigkeiten (IL). Das *cis*/*trans*-Verhältnis in der Katalyse der Reaktion zwischen Styrol und Ethyl-diazoacetat mit $[Rh_2(OAc)_4]$ in Dichlormethan beträgt 38:62, jedoch in einer IL ($[BMIm]PF_6$) beträgt es 10:90[77] (dieses Ergebnis in der IL konnte durch *Large*[80] und mich jedoch nicht bestätigt werden). Die Polarität hat ebenfalls einen Einfluss; so berichtete *Davies*[78] von der durch $[Rh_2(S\text{-TBSP})_4]$ (TBSP = *N*-(4-*tert*-Butylphenylsulfonyl)prolinat) katalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Methyl-2-diazo-4-phenylbut-3-enoat unter gleichen Bedingungen, in den Lösemitteln Dichlormethan, Benzol, *n*-Pentan, bei der ee-Werte von 74%, 86%, 90% erzielt wurden. Weiterführendes über diese Beziehung ist unter der Literaturstelle [79] zu finden. Die Wahl spezieller Lösemittel kann auch im Hinblick auf die Recyclingfähigkeit des Katalysators erfolgen. So können verschiedene Dirhodium- oder Diruthenium-Komplexe in ionischen Flüssigkeiten arbeiten und dort verbleiben, während die Produkte der Katalyse extrahiert werden können. Jedoch sind bis jetzt nur wenige Katalysezyklen möglich.[80] Einen vergleichbaren Ansatz hat auch *Endres*[81] verfolgt. Er versuchte, hochfluorierte $[Rh_2^{4+}]$-Carboxylat-Komplexe in fluorigen Phasen zu lösen und zur Abtrennung der Produkte die Mischungslücke bei Raumtemperatur zwischen der Fluorphase und dem organischen Lösemittel zu nutzen.

2 KONZEPTION DER ARBEIT

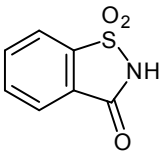
Die am häufigsten eingesetzten und unkompliziertesten Katalysatoren für Diazozersetzungen bzw. Carbentransferreaktionen enthalten Rhodium als Zentralatom. An diesen Katalysator-Komplexen, die meistens einen [Rh_2^{4+}]-Kern, seltener einen [Rh^{2+}]-Kern haben, wurde in den vergangenen Jahrzehnten viel am Ligandensystem optimiert, um eine verbesserte Selektivität und auch Reaktivität zu erhalten. Das im Periodensystem vorangehende und somit isoelektronische Ruthenium(I) wurde für diese Art der Katalyse lange Zeit als nicht sehr effizient angesehen. Es wurde eher als Hydrierkatalysator und in jüngerer Zeit für die Metathese eingesetzt. *Maas* und Mitarbeiter entdeckten 1993, dass mit dem bekannten polymeren Ruthenium(I)-acetat mit seinem [Ru_2^{2+}]-Kern sich ebenfalls Diazoacetate katalytisch zersetzen ließen und die entstandenen Carbenoide durchaus erfolgreich auf Alkene in einer Cyclopropanierungsreaktion übertragen werden konnten. Zwar ist Rhodium im Durchschnitt das reaktivere Metall, jedoch lag sein Preis über die Jahre immer 10-13-fach über dem von Ruthenium. Auch weisen Diruthenium(I,I)-Komplexe des Typs [$Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}L)_2$] bei dreifach substituierten Olefinen eine überraschende *Z*-Selektivität auf. Es wurden von der Arbeitsgruppe *Maas* mehrere Ligandensysteme auf ihren Einfluss in der Katalyse hin entwickelt und getestet. Dabei erkannte man auch ein grundlegendes, nicht nur dem Ruthenium eigenes Problem, das bei den ersten Carboxylatliganden nicht in Erscheinung trat und auch sonst bis dato nirgends in der Literatur ausführlich diskutiert wurde. Je nach Chelat-Ligand, der mit zwei unterschiedlichen Atomen koordiniert, können, im Fall vom Ruthenium(I,I)-Komplex, zwei Konstitutionsisomere auftreten.

Die Aufgabe war daher zunächst, mit cyclischen *N*-Sulfonyl-carboxamido-Liganden, die bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannten Diruthenium(I,I)-Komplexe **42** zu synthetisieren und sie auf ihre Eignung zur inter- und auch intramolekularen Cyclopropanierung an Standardolefinen zu testen.

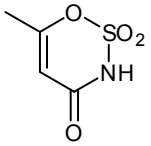


42

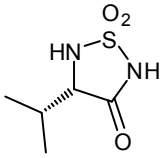
Dabei galt es auch, die Auswirkung der elektronenziehenden Sulfonylgruppe auf die Reaktivität sowie die Stabilität der Komplexe in Bezug auf ihre, für die Katalyse problematische, (0,2)- bzw. (1,1)-Isomerenbildung[82] zu überprüfen. Als cyclische *N*-Sulfonyl-carboxamido-Liganden wurden die NH-deprotonierten Formen von Saccharin (**43**), dem Sulton **44** und dem Sulfahydantoin **45** ins Auge gefasst. Soweit möglich sollte die definitive Bestimmung von Konstitution und Struktur der Komplexe im Festkörper durch Kristallstrukturanalyse erfolgen. Als Testreaktion zum Studium der katalytischen Aktivität sollte, unter anderem, die Cyclopropanierungskatalyse von Styrol mit Methyl-diazoacetat dienen. Die Analyse der Katalyse-Produkte sollte durch chromatographische (GC- und HPLC-) Methoden erfolgen.



43



44



45

3 EIGENE ERGEBNISSE

3.1 Synthese der Liganden

3.1.1 Saccharin, Acesulfam

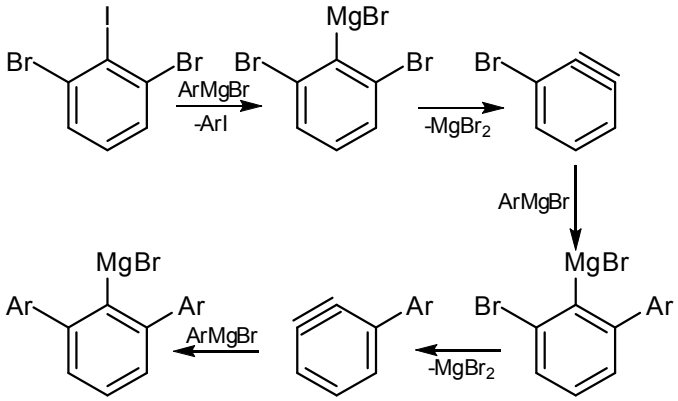
Die in dieser Arbeit eingesetzten süßesten Liganden sind die bekannten Vertreter der cyclischen Sulfonamide: Natrium-saccharinat und Kalium-acesulfamat. Der Grad der Süße hängt von ihren Substituenten ab, bzw. Derivate davon können sogar bitter schmecken. In dieser Arbeit werden sie zum Zweck der Komplexierung als freie Säuren eingesetzt; die pK_s-Werte liegen, bedingt durch die C=O- und SO_2-Gruppe, etwas unter dem der Essigsäure. Saccharin (**46**) wurde als erster künstlicher Süßstoff 1879 von *Remsen* und *Fahlberg* per Geschmackstest entdeckt und wird noch heute u.a. mit dem nach ihnen benannten Verfahren großtechnisch hergestellt.[83] Acesulfam ist ebenfalls eine zufällige Entdeckung von *Clauß* und *Jensen* (Hoechst AG) von 1967.[84]
Acesulfam kann nur als Kaliumsalz **47** kommerziell erworben werden, und es existieren auch nur spektroskopische Daten seiner Salze. Daher wird in dieser Arbeit die präparativ einfache Freisetzung der Säure (**47a**) und ihre Analyse vorgestellt.
Acesulfam ist ein lagerstabiler weißer Feststoff, der sich, anders als sein backstabiles Kaliumsalzpendant, bei höheren Temperaturen in organischen Lösemitteln zersetzt, wie diese Arbeit gezeigt hat.

3.1.2 Synthese eines Terphenyl-verbrückten Bis-saccharins **55a**

Um die Eigenschaften des ins Auge gefassten Ru-Saccharin-Komplexes $[Ru_2(CO)_4(sac)_2]$ möglicherweise zu verbessern, wurden zwei Saccharin (HSac = Saccharin) Moleküle am C^6-Atom mit einer Brücke verknüpft. Um dem Atomabstand aus der Kristallstruktur des unverbrückten Komplexes am besten gerecht zu werden, fiel die Wahl auf die recht starre Brücke *m*-Terphenyl (**48**) mit, zwei ebenfalls *meta*-ständigen Methylgruppen, um etwas mehr Flexibilität zu gewinnen.

In Lit.[85] beschreiben *Hart* und *Rajakumar*, auf dem von ihnen neu entwickelten Weg[86], eine Synthese für *m*-Terphenyle, über eine Tandem-Arin-Sequenz mit anschließender Hydrolyse (Schema 14).

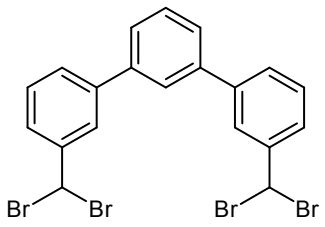
Jedoch wurde trotz dieses augenscheinlich eleganteren Weges die „klassische" Möglichkeit der *Suzuki*-Kupplung gewählt.



Schema 14. Terphenyl-Synthese nach *Hart*.

Die Kupplung wurde zunächst mit einem in situ wasserfrei zu erzeugenden Katalysator aus NHC-Ligand (1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid, war im Institut vorhanden) und $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$ mit Cs_2CO_3 als Base durchgeführt. Durch den Einsatz des Standardkatalysators $Pd(PPh_3)_4$ und von Na_2CO_3 konnte die Ausbeute sogar noch leicht erhöht werden (von 81% auf 88%). In beiden Fällen lag sie, für den reinen Kupplungsschritt, über der von *Hart* (68%). Ebenfalls entstand bei beiden Methoden ein Nebenprodukt, am besten ersichtlich als zweites Signal bei 0.02 ppm höherem Feld neben dem Produkt-Methyl-Signal, welches sich mit Ausbeuteverlust per Kieselgelsäule abtrennen ließ. Jedoch stellte sich später heraus, dass dies nicht notwendig war, da sich die Verunreinigung im weiteren Reaktionsverlauf von selbst verlor.

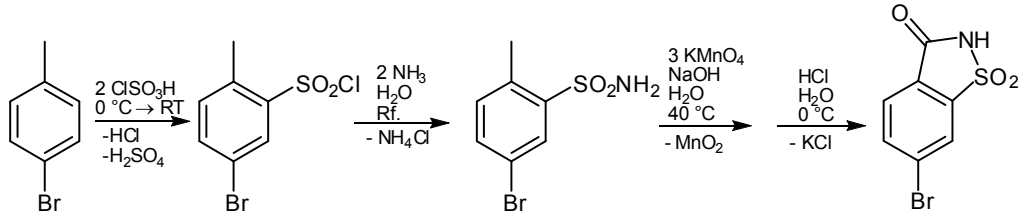
Der nächste Schritt war, die beiden benzylständigen Methylgruppen durch eine jeweilige Monobromierung zu funktionalisieren. Die bekannte Methode der *Wohl-Ziegler*-Bromierung mit NBS und Dibenzoylperoxid in CCl_4 und auch die von *Hart* genannte Variante der portionsweisen Zugabe von NBS ergaben zwar das gewünschte Produkt **48a**, jedoch war auch immer in hohem Anteil (>20%) ein Nebenprodukt vorhanden, welches sich durch die üblichen präparativen Aufreinigungsmethoden nicht entfernen ließ. Durch Zugabe von überschüssigem Bromierungsreagenz konnte



48b

dieses Nebenprodukt alleinig erhalten werden und wurde als Bis-dibrom-Produkt **48b** identifiziert. Durch Testen verschiedener Reagenzien (NBS, DBH (*N*,*N*-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin)), Aktivierungsmethoden und Lösemittel konnte als beste Methode die Reaktion mit NBS in Dichlormethan und der Aktivierung durch Bestrahlen mit einer handelsüblichen Glühbirne eruiert werden. Auch hier verschwindet das Nebenprodukt im Lauf der darauf folgenden Reaktionsschritte.

Da es mehrheitlich einfacher ist, Monoboronsäuren für die *Suzuki*-Kupplung zu synthetisieren, wurde HSac ausgesucht, diese Funktion zu tragen. Deshalb wurde 6-Bromsaccharin nach der Literatur [87] gemäß *Remsen-Fahlberg* hergestellt. Durch das Edukt 4-Bromtoluol (**49**) ergab sich auch nicht wie im *Remsen-Fahlberg*-Verfahren (hier ist das Edukt Toluol) das Problem der Chlorsulfonierung in der *para*-Position. Auch verläuft die Oxidation der Methylgruppe durch $KMnO_4$ bei 40 °C in besserer Ausbeute als unter Rückfluss, da sonst durch die intrinsische Zersetzung des Oxidationsmittels der Umsatz nie vollständig war (Schema 15).



49 **50** **46a**

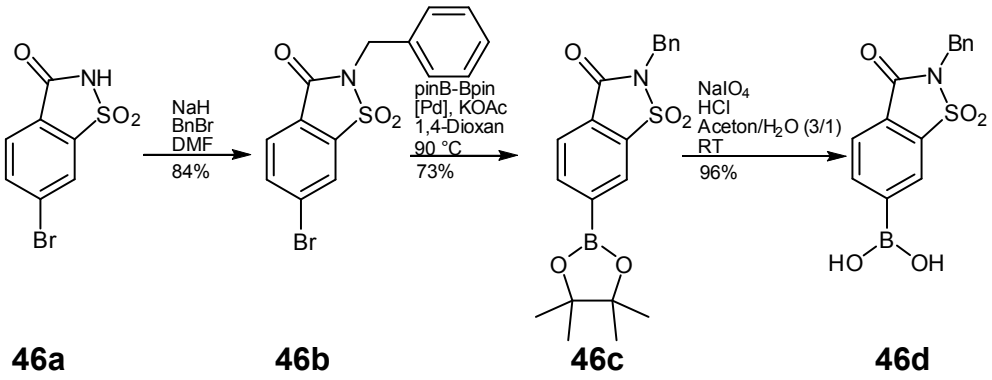
Schema 15. Synthese von 6-Bromsaccharin nach der Methode von *Remsen-Fahlberg*.

Weiter sollte nun der Bromsubstituent durch Boronsäure ersetzt werden. Hierzu wurden zunächst die klassischen Methoden der Boronsäuresynthese in Erwägung gezogen. Durch den Einsatz von *n*-BuLi oder *t*-BuLi sollte der Lithium-Halogen Austausch vonstatten gehen, unter vorheriger Deprotonierung der NH-Funktion. Mit *t*-BuLi, im Gegensatz zum *n*-BuLi, war es zwar möglich, am auf selbem Wege (Schema 15) erzeugten 5-Bromsaccharin, das Brom auszutauschen, jedoch ist trotz des größeren sterischen Anspruchs der Base vermutlich auch eine nukleophile Öffnung der Carbonamidbindung erfolgt. Bekannt ist dies bereits von der Reaktion von *N*-(*p*-Tolyl)-Sac mit *n*-BuLi.[88] Auch wurde die von *Knochel*[89] erforschte Methode, einen Brom-Magnesium Austausch durch den Einsatz von ^{i}PrMgCl • LiCl zu vollziehen, erfolglos getestet. Trotz der Toleranz gegenüber Esterfunktionen, von einer Deprotonierung des sauren Amidprotons durch das Reagenz wurde ausgegangen, fand kein Umsatz statt. In einem Patent[90] wird

beschrieben, dass unter milden Bedingungen 6-Bromsaccharin (**46a**) direkt mit Bis(pinakol)diboran (**51**) und $PdCl_2(dppf) \bullet CH_2Cl_2$ (**52**) als Katalysator in 1,4-Dioxan umgesetzt und ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt werden kann. Ein erster kleiner Test führte jedoch nur zu einer unzureichenden Ausbeute und Reinheit, auch der Einsatz von dem in der Literatur häufig verwendeten DMSO als Lösemittel brachte keinen Erfolg. Den Durchbruch brachte erst die Maskierung der NH-Gruppe durch einen Benzylsubstituenten (Schema 16).

Die Schützung des Stickstoffs im Bromsaccharin **46a** wurde zunächst nach einer Vorschrift von *Chen*[91] versucht. Sie verspricht in der ionischen Flüssigkeit $[BMIm]PF_6$ (**53**) mit Benzylbromid (**54**) und KF als sehr milde Base eine Ausbeute von 97%. Diese hohe Effizienz der Synthese konnte leider nicht ganz bestätigt werden, auch gestaltete sich das vollständige Abtrennen des Lösemittels schwierig. Für größere Ansätze ist diese Methode aufgrund der kostspieligen ionischen Flüssigkeit ebenfalls nicht geeignet. Vielversprechender war nach einer Patentvorschrift[92] die Durchführung in DMF und mit NaH als Base.

Für die Maskierung wurde noch der Weg versucht, das Sulfonamid **50** durch eine Benzylgruppe zu schützen und dann den oxidativen Ringschluss zum Saccharin **46b** zu vollziehen. Mit $KMnO_4$ fand unter den in Schema 15 angegebenen Bedingungen, keine Reaktion statt, und im Lösemittel Aceton/H_2O (2/1) unter Rückfluss wurde die Benzylgruppe wieder vollständig abgespalten. *Trudell*[93] wendete eine analoge Methode mit H_5IO_6/CrO_3 als Oxidationsmittel erfolgreich auf *N-tert*-Butyl-Saccharine an.

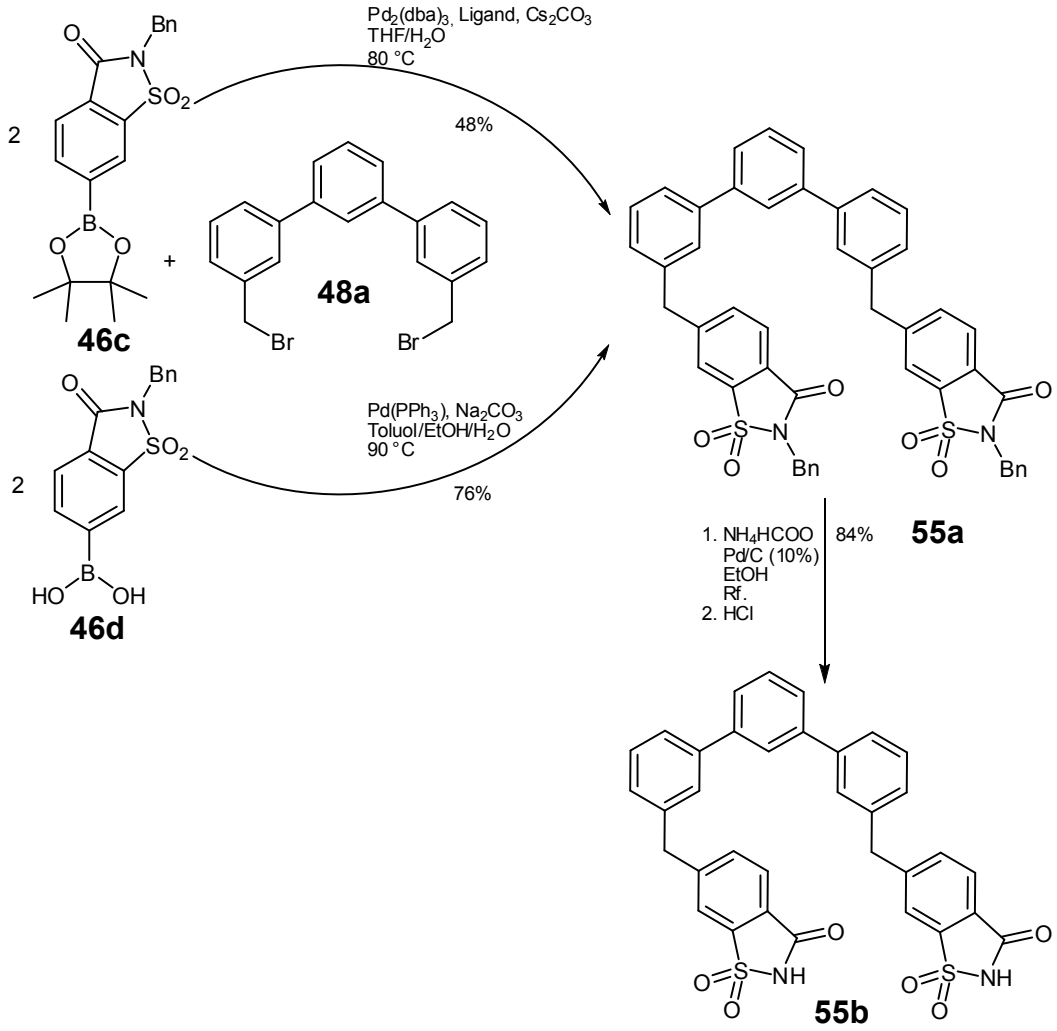


Schema 16. Saccharinboronsäuresynthese.

Für die nun folgende *Suzuki*-Kupplung zum verbrückten Bis-saccharin-Liganden **55a** kann der Boronsäureester **46c** direkt oder erst nach vorheriger Hydrolyse eingesetzt werden. Die Esterspaltung wurde in Anlehnung an die von *Falck*[94] beschriebene Methode mit Natriumperiodat (**56**) durchgeführt. Im NMR-Spektrum

ist die Anwesenheit der Monoboronsäure sowie das trimere Boroxin zu erkennen (mit TFA kann die Kondensation forciert werden).

Die Kupplung zum Terphenyl-verbrückten Bis-saccharin **55a** erfolgte einmal aus dem Pinakolester **46c** mit demselben Katalysator **52** wie für dessen Erzeugung in THF/Wasser mit Cs_2CO_3 oder mit der Boronsäure **46d** mit dem Standard-katalysator $Pd(PPh_3)_4$ (**57**) in Toluol/Ethanol/H_2O mit Na_2CO_3 als Base. Mit der letzteren Methode war die Ausbeute nach der chromatographischen Aufreinigung sogar höher.



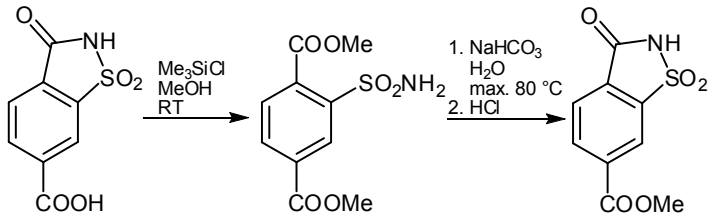
Schema 17. *Suzuki*-Kupplung zum verbrückten Bis-saccharin **55b**.

Um nun eine Komplexierung an Ruthenium zu ermöglichen musste noch die Benzylschutzgruppe wieder abgespalten werden. Hierzu wurde die Methode mit Ammoniumformiat als Wasserstofftransferreagenz und Pd/C aus dem Patent US5306818[95] aufgegriffen und modifiziert. Man erhält nach dem Ansäuern den nun verbrückten Chelatliganden **55b** als weißen Feststoff, der bei 119 °C nur einen Glaspunkt hat (Schema 17).

3.1.3 Synthese von Saccharin-6-carbonsäure-methylester (**46g**)

Für die Synthese dieses Liganden **46g** wurde die Literaturvorschrift [87] dahingehend modifiziert, dass bei der Verwendung von *p*-Xylol als Edukt zwei Methylgruppen mit $KMnO_4$ oxidiert werden müssen (Schema 15). Auch ist die nun zunächst entstandene Säurefunktion in der 6-Position mit zu protonieren, weshalb hierfür 50%ige Schwefelsäure unter Eiskühlung (bei 5-Br-HSac wurde festgestellt, dass zu hohe Temperaturen zu einer Hydrolyse des Sulfonamids führen) eingesetzt werden musste.

Die Säurefunktion stellt einen weiteren guten Komplexierungspunkt für Ruthenium dar, deshalb wurde sie durch eine Veresterung mit Methanol maskiert. Auf der Suche nach einer einfachen Methode, die Carboxyfunktion für eine Veresterung wirksam zu aktivieren wurde auch der klassische Weg über ein Säurechlorid getestet. *Aslanov*[96] berichtet über die Aktivierung exakt dieses Moleküls mit PCl_5 in $POCl_3$ als Lösemittel, und *Zincke* und *Greune*[97] bei einem ähnlich substituierten Saccharin, ebenfalls mit PCl_5. Dem gegenüber steht die allgemeine Literatur der organischen Chemie und die Publikation von *Jesurun*[98], die von der Bildung eines Chlorimins für das unsubstituierte Saccharin berichten. Nach den ersten Versuchen stellte sich diese Methode als denkbar unbefriedigend heraus. Ermutigend war die Methode von *Chan*[99] mit der Aktivierung durch Trimethylchlorsilan in Methanol. Dabei bildete sich der Diester **46f**, der nun wieder partiell unter Ringschluss verseift werden musste. Die von *Zincke* beschriebene Methode des Behandelns mit 2 M NaOH in Wasser bis zur Auflösung des Esters ergab wieder das vollständig verseifte Edukt **46e**. Die Reaktion mit dieser starken Base bei Raumtemperatur ist damit zu schnell. Erst durch das Reagenz $NaHCO_3$ ist man in der Lage, die Reaktion so langsam vonstatten gehen zu lassen, dass eine Chance besteht, den richtigen Verseifungsgrad abzupassen. Allerdings ist es eine kleine Herausforderung, denn bei zu kurzer Reaktionszeit ist noch der Diester im Reaktionsgemisch und bei zu langer die Säure. Die Reaktionslösung darf nur mit verdünnter Basenlösung auf maximal 80 °C erwärmt werden. Bei vollständiger Auflösung des Diesters muss sofort abgekühlt werden. Die freie Säure wird dann mit verdünnter HCl gefällt.



46e **46f** **46g**

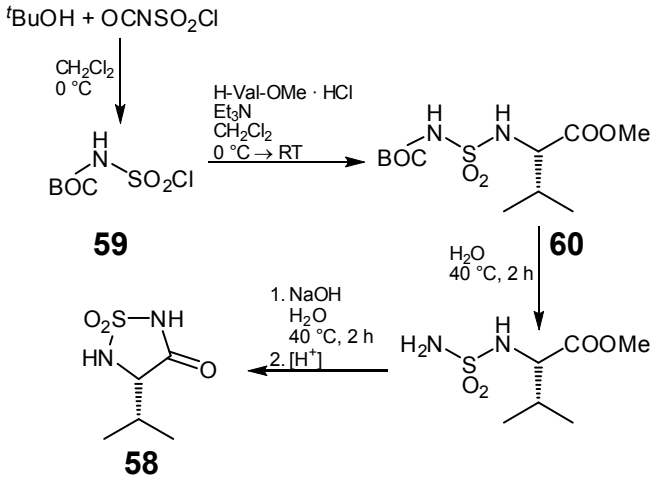
Schema 18. Veresterung von 6-Carboxy-HSac über einen Diester.

3.1.4 Synthese von (*S*)-(-)-4-Isopropyl-3-oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (**58**)

Das erste Sulfahydantoin wurde von Mitarbeitern von *Ziegler*[100] 1965 synthetisiert. Derivate wurden auf ihre Eignung zu pharmakologischen Wirkstoffen als Peptidmimetika hin getestet. Peptidmimetika sind einfache Verbindungen, die in ihrer Wirkung (molekulare Erkennung) ähnlich den Peptiden sind, jedoch ohne deren Nachteile wie z.B. leichte Hydrolysierbarkeit. Auch wurden Sulfahydantoine wegen ihrer Sulfonimid-Einheit und der damit verbundenen Ähnlichkeit zu den oben genannten Süßstoffen Acesulfam und Saccharin gleichfalls auf ihre Süße hin getestet.[101] Überraschenderweise zeigte keine der getesteten Verbindungen auch nur annähernd diese Eigenschaft.

Das für die Sulfamoylierung des protonierten α-Aminosäuremethylesters (L-Valinat-Hydrochlorid) BOC-geschützte Substrat **59** wurde in einer Vorstufe aus Chlorsulfonylisocyanat (CSI) und absolutem *tert*-Butanol hergestellt. Dieses Reagenz wurde nun unter Eiskühlung zur Suspension des mit Triethylamin deprotonierten Aminosäureester-Hydrochlorids in Dichlormethan gegeben. Das entstandene Produkt **60** sublimierte bei Raumtemperatur unter Normaldruck und schlug sich langsam als lange, farblose Nadeln an der Glaswand nieder. Die für diese Synthese in der Literatur [102] beschriebene und allgemein bekannte, leicht durchführbare Methode der BOC-Schutzgruppenabspaltung mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan oder auch in reiner Form, führt bei dieser Verbindung nur zu einem ca. 33%igen Umsatz. Ebenfalls literaturbekannte, härtere Bedingungen wie HCl in Ethylacetat bei 100 °C für 1 Stunde führen darüber hinaus auch zur Hydrolyse des Esters oder bei 40 °C zwar zur fast vollständigen Abspaltung der Schutzgruppe, jedoch kann danach die entstandene, mit dem Produkt salzbildende Essigsäure nur schwer oder gar nicht entfernt werden. Als einfache

Lösung des Problems stellte sich das zweistündige Erwärmen in Wasser dar, was zur vollständigen Abspaltung unter Gasentwicklung führte. Der Ringschluss zum Sulfahydantoin **58** kann dann direkt mit NaOH durchgeführt werden (Schema 19). Auch findet laut Literatur und durch eigenen Versuch bestätigt unter diesen alkalischen Bedingungen die, normalerweise bei Hydantoinen stattfindende Racemisierung, nicht statt. Durch zweistündiges Erhitzen des Hydantoins unter Rückfluss in Toluol war ebenfalls keine Änderung des Drehwinkels im Polarimeter feststellbar.



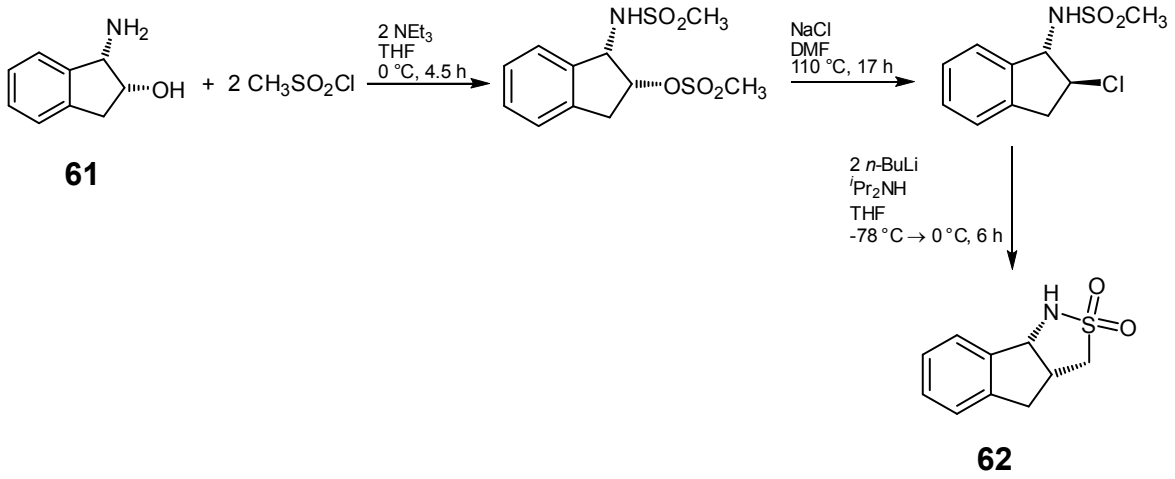
Schema 19. Sulfahydantoin-Darstellung.

3.1.5 Synthese von (3a*R*,8b*R*)-3,3a,4,8b-Tetrahydro-1*H*-inden[1,2-*c*]isothiazol-2,2-dioxid (**62**)

Dieser chirale Ligand beinhaltet eine echte Sultamfunktion, da ihm, anders als bei den bisherigen Liganden, die zusätzliche Carbonyl-Einheit fehlt.

Der Syntheseweg von *Lee*[103] beschreibt einen einfachen Zugang zu den γ- oder δ-Sultamen in hoher Ausbeute. Hier wird das chirale *cis*-2-Aminoindanol (**61**) an beiden funktionellen Gruppen mit Methansulfonylchlorid zum Sulfonamid und zur Mesylat-Abgangsgruppe umgesetzt. Die letztere kann nun unter Inversion durch Chlorid substituiert werden, damit unter nochmaliger Inversion mit dem zweifach deprotonierten Methansulfonamid-Rest der Ringschluss erfolgen kann (Schema 20). Leider konnten die Erwartungen bzgl. der angegeben hohen Ausbeuten nicht befriedigt werden, sie betrug lediglich 9% über alle Stufen. Da sich jedoch der Ligand, wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt wurde, als schlechter

Chelatbildner herausstellte, wurde nicht versucht, die Vorschrift zu optimieren. Der spezifische Drehwinkel betrug $[\alpha]_{D,\,EtOH}^{23}$ = -100°, *c* = 0.023 (Lit.: $[\alpha]_{D,\,EtOH}^{23}$ = -101.2°, *c* = 0.023), das Produkt **62** war elementaranalysenrein.



61 **62**

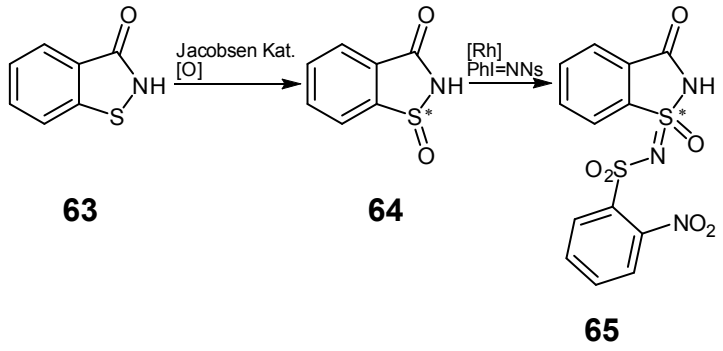
Schema 20. Synthese des chiralen Sultams **62**.

3.1.6 Synthese von 1,2-Benzisothiazol-3(2*H*)-on-1-oxid (**64**)

Die Idee, die hinter diesem, dem Saccharin verwandten Ligandentyp steht, ist die Erzeugung eines sterisch anspruchsvollen chiralen Zentrums am Schwefelatom, welches näher am Reaktionszentrum der Cyclopropanierungskatalyse des daraus synthetisierten Katalysators liegen würde. Zunächst sollte der Grundkörper 1,2-Benzisothiazol-3(2*H*)-on (**63**) erzeugt werden und dieser dann enantioselektiv oxidiert werden. Die Vorschrift von *Kajiwara*[104], in der 2-Mercaptobenzoesäure mit Diphenylphosphorylazid (DPPA) umgesetzt wird, sowie die von *Shimizu*[105], in der ausgehend vom 2-Mercaptobenzoesäureethylester mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (HOSA) ein Sulfidamin erzeugt und im Alkalischen der Ringschluss erfolgen sollte, wurden ohne positives Ergebnis durchgeführt. Das gewünschte Produkt wurde dann bei *TCI, Japan* erworben.

In einer Publikation von *Jacobsen*[106] wird die asymmetrische Oxidation mittels des *Jacobsen*-Katalysators und Wasserstoffperoxid bei Aryl-alkyl-sulfiden mit moderaten Selektivitäten beschrieben. Die eingesetzte Verbindung **63** wird zwar am Schwefelatom einmal zu **64** oxidiert, jedoch ohne Enantioselektivität. Vermutlich erfolgt bei diesem Molekül die unkatalysierte Oxidation mit dem Oxidationsmittel rascher als die katalysierte, wie sich in der Reaktion ohne

Katalysator zeigte. Wenn diese chirale Oxidation und eine Aufreinigung möglich gewesen wären, hätte man zusätzlich, wie von *Bolm*[107] beschrieben, versuchen können, unter Erhalt der Chiralität die funktionale Gruppe weiter zu einem Sulfoximin **65** zu derivatisieren, um so den Einfluss dieser Gruppe auf die spätere Katalyse zu vergrößern (Schema 21).



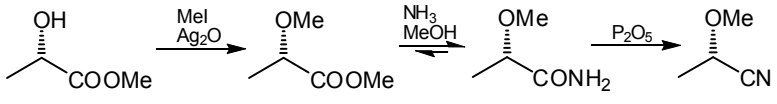
63 **64** **65**

Schema 21. Mögliche Syntheseroute eines Saccharin-Derivats mit asymmetrischer Schwefelfunktion.

3.1.7 Synthese von (*S*)-2-Methoxypropionitril (**69**)

Dieser chirale Ligand wurde für die geplante Ruthenium-katalysierte Cyclopropanierungsreaktion benötigt, um die Selektivität, durch axiale Koordination an den Ruthenium-Komplex, zu beeinflussen.

Die Verbindung wurde aus enantiomerenreinem Milchsäuremethylester (**66**) selbst synthetisiert, da sie im europäischen Raum nicht kommerziell vertrieben wurde. Die Literaturvorschrift [108] dazu wurde um eine Stufe verkürzt (Schema 22). Die optische Reinheit liegt mit $[\alpha]_{D,\ MeOH}^{20}$ = -141°, *c* = 4.1 im Bereich der Spezifikation von *Acros Organics* $[\alpha]_{D,\ MeOH}^{20}$ = (-136°) - (-142°), *c* = 1.



66 **67** **68** **69**

Schema 22. Syntheseroute zum chiralen Nitril, ausgehend von einem Milchsäureester.

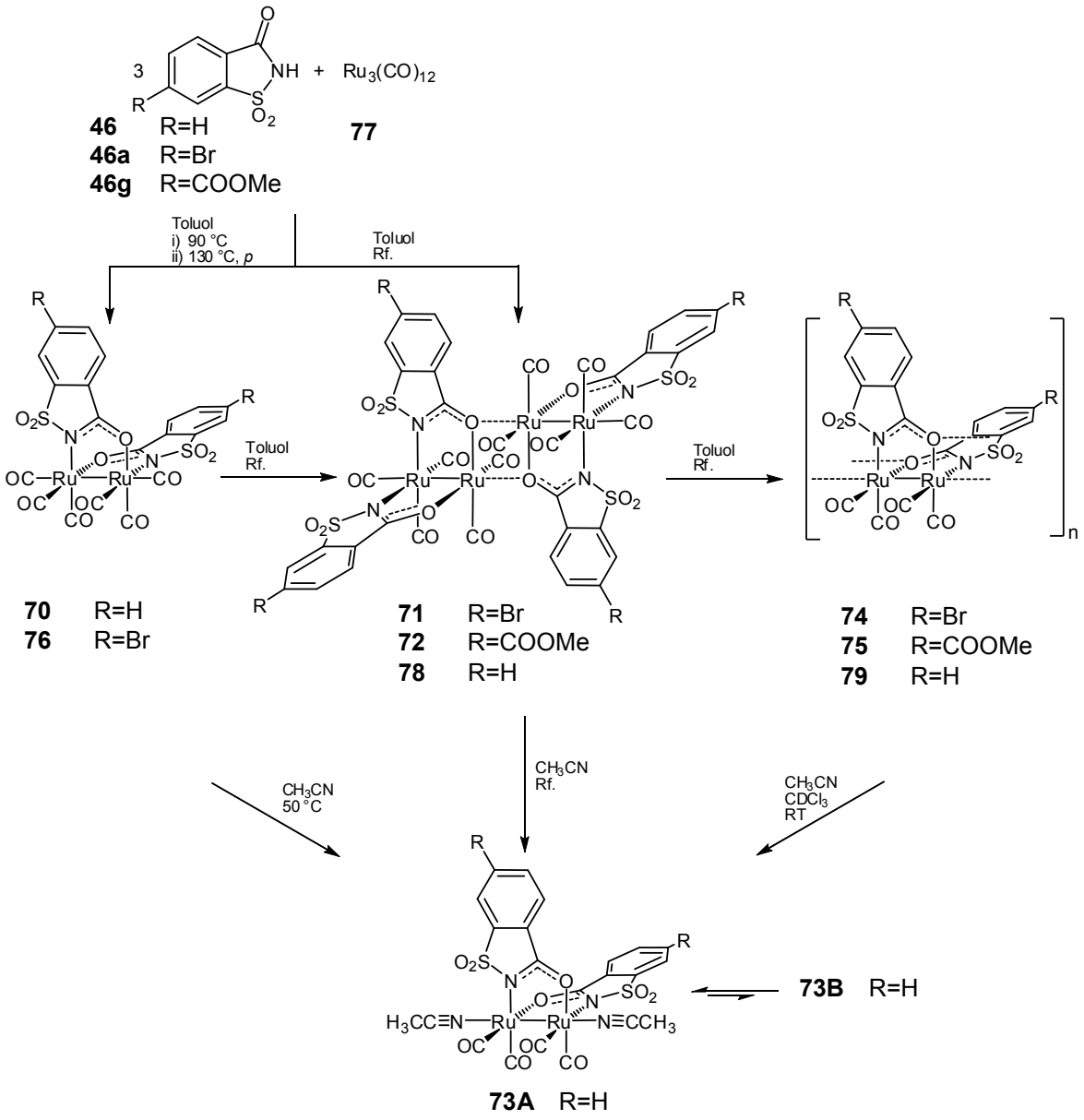
3.2 Synthese der Komplexe

Die nachfolgenden Komplexierungen wurden nach einer Variation der Methode von *Lewis*[59] durchgeführt. Zur Bildung des Komplexes wurde $Ru_3(CO)_{12}$ mit der protonierten Form des sauren Liganden in der Hitze umgesetzt. Die hier synthetisierten Komplexe sind in dem, in der Literatur oft verwendeten Lösemittel THF[109] nicht stabil und zeigten durch eine allmähliche Schwärzung ihre Zersetzung an (innerhalb mehrerer Minuten bis Stunden). Auch ist Methanol nicht die beste Wahl, da es über seine Hydroxygruppe mit Ruthenium eine stabile Verbindung[110] eingehen kann und damit den Einsatz der Verbindung als Katalysator hemmt. Alle synthetisierten Komplexe erwiesen sich als luft- und feuchtigkeitsstabil.
Zur Charakterisierung wurden mehrere Arten der Massenspektrometrie (ESI, MALDI, FAB) versucht, jedoch konnte in vielen Fällen keine, den Komplexen zuzuordnende Massenpeaks erhalten werden.

3.2.1 Ruthenium(I,I)-saccharinat-Komplexe

Obwohl das multifunktionale Saccharin-Anion auch den cyclischen Carbamoyl-Rest beinhaltet, wurde es bis jetzt[111] noch nie als Ligand für Ruthenium- und auch Rhodium-Komplexe in Betracht gezogen. Saccharin verfügt über mehrere Bindungsmöglichkeiten. Die häufig auftretende Bindung ist die Koordination über sein Stickstoff-Atom[112] an Metalle (sehr selten über die Carbonyl-Funktion[113]), aber auch als chelatisierender zweizähniger Ligand, sowie zusätzlich als Brücke zwischen zwei Metallzentren[114]. Die μ-Bindung erfolgt häufig über seine Amidat-Funktion (N-C=O), selten über die Sulfamid-Funktion (N-SO_2) und dann entweder ebenfalls als zweizähniger oder zusätzlich über das Carbonyl-Sauerstoffatom als dreizähniger Ligand.[115] Die Verbindung, die dem Ruthenium- oder Rhodium-Komplex am ähnlichsten ist, ist ein Cr(II)-Cr(II)-Komplex mit vier verbrückenden Saccharinat-Liganden.[116]

Aus der heißen Lösung von Saccharin und [$Ru_3(CO)_{12}$] (3 mol zu 1 mol) unter Schutzgas in absolutem Toluol bei 90 °C, fiel nach 36 Stunden der Komplex [$Ru_2(CO)_6(sac)_2$] (**70**) als hellgelber Feststoff in 80% Ausbeute aus (Schema 23). Er ist in Dichlormethan gut löslich, in z.B. Toluol nur noch mäßig und in Alkanen



Schema 23. Ruthenium(I)-Saccharinat-Komplexe.

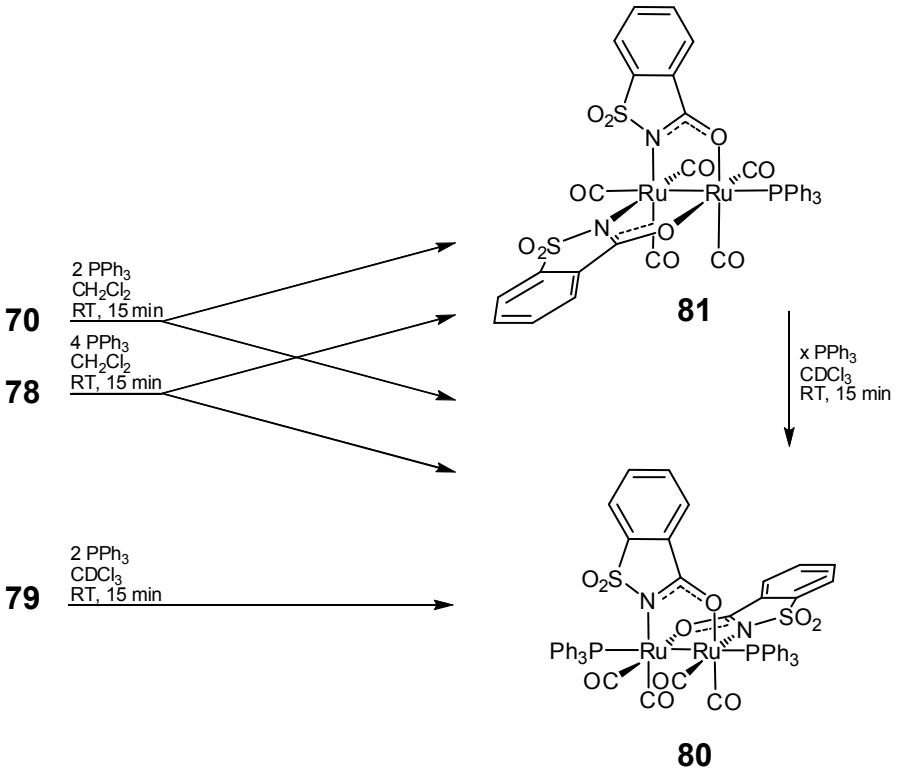
nicht mehr löslich. Die Struktur in ihrer gerüstchiralen head-tail- oder (1,1)-Anordnung wurde mittels einer Kristallstrukturanalyse (Kap. 3.4) bestätigt. Im Gegensatz zu ähnlichen, in der Literatur bekannten Komplexen[59, 64] mit axialen (parallel zur Ru-Ru-Bindung) CO-Liganden, die nur in der CO-Atmosphäre existent sind, verliert dieser seine axialen Carbonyl-Liganden selbst beim Erhitzen auf 130 °C, im Vakuum nicht. Bei Komplexen mit Triazenliganden war dies auch zu beobachten.[117] Auf einem anderen Weg konnte dieser Komplex auch in absolutem Toluol bei 130 °C in 5 Stunden erzeugt werden, jedoch musste dies unter Druck geschehen, so dass das aus $[Ru_3(CO)_{12}]$ entstandene, überschüssige CO nicht entweichen konnte und eine dünne CO-Atmosphäre ausbilden konnte. Diese Möglichkeit wurde auch von *Strähle*[60] und *Werle*[118] für Ruthenium-

Carboxylat-Komplexe verwendet. Wurde der Hexacarbonyl-Komplex offen unter Rückfluss in Toluol erhitzt, so entstand unter Abspaltung eines axialen Kohlenmonoxid-Liganden das Dimer **78**. Es konnte auch direkt aus $[Ru_3(CO)_{12}]$ und Saccharin erhalten werden. Man erhält ebenfalls durch Erhitzen im offenen Gefäß unter Rückfluss und Schutzgas innerhalb von 5 Stunden in 89% Ausbeute einen gelben Niederschlag von Komplex **78**. Durch das Entfernen des Toluols beim Trocknen verlor die Farbe bei beiden Komplexe **70**, **78** an Intensität. Da dieses Dimer jetzt eine schlechte Löslichkeit selbst in halogenierten Lösemitteln aufwies, wurden die NMR-Spektren von den THF-Addukten aufgenommen. Auch konnte die Struktur nicht kristallographisch bestimmt werden. Die dargestellte head-head- oder (0,2)-Konstitution der dimeren Verbindung beruht auf den Erfahrungen mit Ruthenium-Fluorpyridonat-Komplexen[110]. Unterstützt wird diese Annahme durch die Sichtbarkeit der axialen CO-Liganden im ^{13}C-NMR- und im IR-Spektrum und durch die später dargestellte Folgereaktion mit PPh_3. Diese Folge der CO-Abspaltung konnte weitergeführt werden und ist auch in der TGA sichtbar. Durch langes Erhitzen der Suspension (3 Tage) in Toluol erhielt man ein komplett unlösliches, gelbes Pulver von Polymer **79**, welches gemäß IR und Elementaranalyse kein axiales CO mehr enthält und vermutlich wieder in der (1,1)-Konstitution vorliegt. Ebenfalls wird diese Vermutung durch die Reaktion mit PPh_3 gestützt. Bekannt ist diese Struktur bei Carboxylat- und bei Pyridonat-Liganden.[60, 109, 119]

Aus den Komplexen **70** und **78** konnte in Acetonitril (ACN) das axiale CO durch ACN verdrängt werden. Nach dem Entfernen von überschüssigem ACN, erkannte man in beiden Fällen im ^1H- und ^{13}C-NMR-Spektrum des nun gut löslichen, gelben Komplexes zwei Spezies, wovon eine zwei ACN-Liganden **73A** in der (1,1)-Anordnung trug und eine zweite mit nur einem ACN-Liganden **73B**, ungefähr im Verhältnis 2.9:1 (schlechte Signaltrennung). Löste man die Einkristalle, die man durch Eindampfen einer ACN/*p*-Xylol-Lösung erhalten hatte, und die, die Struktur **73A** besaßen ebenfalls wieder in $CDCl_3$, so traten abermals beide Spezies im selben Verhältnis auf, jedoch das dabei theoretisch frei werdende ACN konnte man im Spektrum nicht erkennen oder lag in Koaleszenz vor. Der Versuch, die beiden Verbindungen auf einer Kieselgel-DC-Platte mit ACN/CH_2Cl_2 zu trennen, ergab zwei Substanzflecke, welche, bei einer 2D-chromatographischen Trennung, jeweils wieder in zwei Flecke mit gleichen R_F-Werten aufgespalten wurden. In der

dynamischen NMR-Messung zwischen 243 K und 328 K änderte sich das Verhältnis nur marginal. Wurde der polymere Komplex **79** im NMR-Experiment in $CDCl_3$ mit wenig ACN versetzt, so konnte nach völliger Auflösung im ^{1}H-NMR-Spektrum nur die Spezies **73A** beobachtet werden. Doch auch hier bildete sich nach kurzer Zeit die zweite Komponente in bekanntem Verhältnis. Da der Komplex $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-sac})_2]_n$ (**79**) keine axialen CO-Liganden mehr enthält, kann somit auch die Verbindung **73B** kein axiales CO mehr enthalten.

Die beiden Komplexe **70** und **78** konnten, ähnlich wie mit ACN, mit dem stärker koordinierenden PPh_3 schnell bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 umgesetzt werden (Schema 24). Das orangene Bis-phosphan-Addukt **80** entstand stets zusammen mit dem gelben Mono-Addukt **81**, auch bei langsamer Zugabe von nur einem Äquivalent PPh_3 (pro $[Ru_2^{2+}]$-Kern). Durch Einkondensieren von *n*-Pentan in eine CH_2Cl_2-Lösung des Gemischs konnten verschiedene Einkristalle erhalten werden, die von Hand unter dem Stereomikroskop getrennt wurden. Der Komplex **81**, in seiner (0,2)-Anordnung, der im Überschuss entstand, ist ein Indiz für den Konstitutionsvorschlag von Komplex **78**. Es ist als sehr wahrscheinlich anzusehen, dass das Dimer zunächst von einem PPh_3-Molekül aufgebrochen wird und dann von weiterem PPh_3 unter Konstitutionsumkehr eines Saccharin-Liganden aus sterischen Gründen und unter CO-Abspaltung, zum zweifach koordinierten PPh_3-



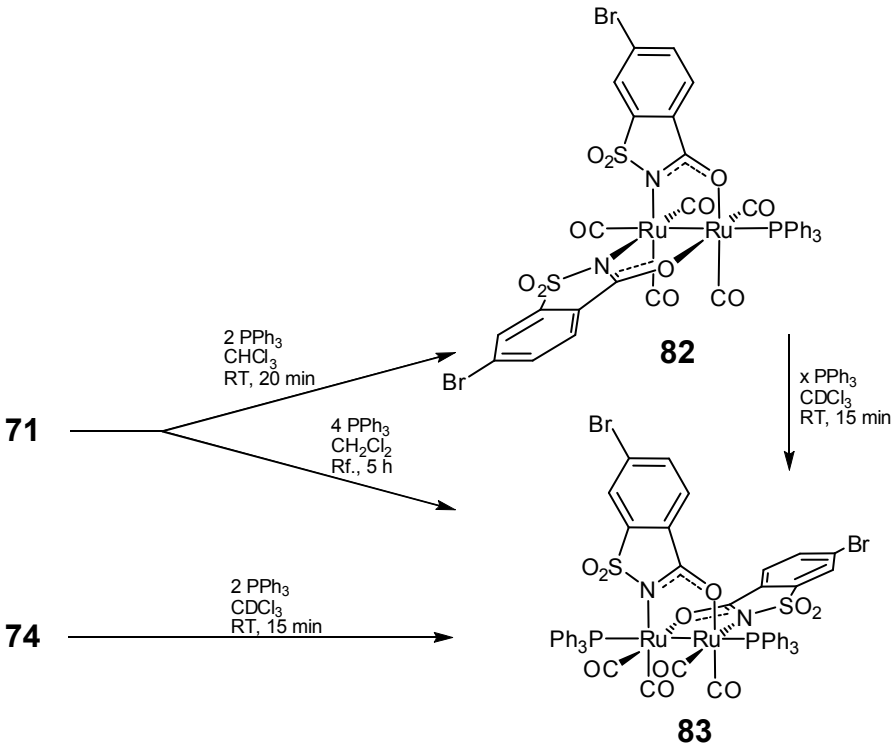
Schema 24. Reaktion von Ruthenium(I)-Saccharinat-Komplexe mit PPh_3.

Addukt reagiert. Wenn als Edukt der Komplex **70** gewählt wurde, war es zunächst umgekehrt. Zunächst wurde ein CO-Ligand von PPh_3 unter Umkehr der Konstitution verdrängt und dann unter abermaliger Umkehr von weiterem PPh_3 auch der zweite axiale CO-Ligand. Diese Konvertierung konnte sehr leicht im ^{31}P-NMR-Spektrum verfolgt werden. Das Signal des Mono-PPh_3-Komplexes in $CDCl_3$ ist bei δ_P = 22.0 ppm, das vom Bis-PPh_3-Komplex bei δ_P = 14.1 ppm zu sehen. Wird PPh_3 in großem Überschuss zugegeben, kann das Verhältnis sehr stark auf die Seite von **80** verschoben werden, jedoch niemals bis zum Verschwinden von Komplex **81**. Wurde dagegen das gelbe Polymer **79** mit der vermuteten (1,1)-*catena*-Struktur auch nur mit einem Äquivalent PPh_3 unter unvollständiger Auflösung umgesetzt, so erkannte man im ^{31}P-NMR-Spektrum, dass in der orangen Lösung ausschließlich die di-koordinierte PPh_3-Spezies vorlag.

3.2.2 Ruthenium(I,I)-bromsaccharinat-Komplexe

Der Komplex und Katalysator mit Ruthenium und dem Brom-substituierten Liganden **46a** stellt nur eine kleine Modifikation der vorangegangenen Verbindung dar. Wie zu erwarten war, war das Verhalten während der Synthese nahezu dasselbe wie für den unsubstituierten Saccharin-Liganden, jedoch zeigte er beim späteren Einsatz als Katalysator eine überraschende, abweichende Selektivität. Durch die Erfahrung mit THF und ACN als Lösemittel in der NMR-Spektroskopie wurde mit $[D_6]$DMSO ein besseres Lösemittel gefunden, da dort die Komplexe stabiler und durch Monokoordination des Lösemittels im Spektrum nur ein Isomer zu sehen war. Komplex **71** konnte aus $Ru_3(CO)_{12}$ und 6-Bromsaccharin in absolutem Toluol innerhalb von 3 Stunden als gelber Feststoff in 94% Ausbeute erhalten werden (Schema 23). Die NMR-Spektren in $[D_6]$DMSO entsprachen denen des bromfreien Analogons. Der Hexa-carbonyl-Komplex **76** wurde im Druck-Schlenkrohr über Nacht bei 130 °C als ein hellgelber Feststoff synthetisiert. Er ist jedoch schlechter löslich in $CDCl_3$, so dass für eine erfolgreiche NMR-Messung auf $C_2D_2Cl_4$ bei 70 °C ausgewichen werden musste. Hier erfolgte in der Hitze während der Messung bereits die Umwandlung in **71**. Die Umwandlung in das dunkelgelbe Polymer **74** erfolgte auch durch mehrtägiges Erhitzen im offenen Gefäß in Toluol.

Auch hier konnte der dimere Komplex **71** durch PPh_3 in ein Mono-PPh_3- (**82**) (δ_P = 23.4 ppm) und ein Bis-PPh_3-Addukt **83** (δ_P = 15.0 ppm) gespalten werden (Schema 25). Von Komplex **83** konnten Kristalle gezüchtet werden, jedoch war die Qualität für eine perfekte Strukturaufklärung zu gering. Es konnte die head-tail-Anordnung bestätigt werden, auch waren strukturmäßig keine Auffälligkeiten im Vergleich mit dem unsubstituierten Komplex erkennbar. Aufgrund des bereits bekannten Verhaltens von $[Ru_2(CO)_5(PPh_3)(sac)_2]$ und $[Ru_2(CO)_4(PPh_3)_2(sac)_2]$ konnten die Reaktionsbedingungen so verändert werden, dass ausschließlich nur ein PPh_3-Molekül oder nur zwei PPh_3-Liganden an den Komplex koordinierten. Durch Zugabe von überschüssigem PPh_3 konnte auch **82** teilweise in **83** umgewandelt werden. Ließ man den polymeren Komplex **74** mit substöchiometrischen Mengen an PPh_3 reagieren, so entstand ebenfalls nur das di-koordinierte Addukt.



Schema 25. Reaktion der Ruthenium(I)-bromsaccharinat-Komplexe mit PPh_3.

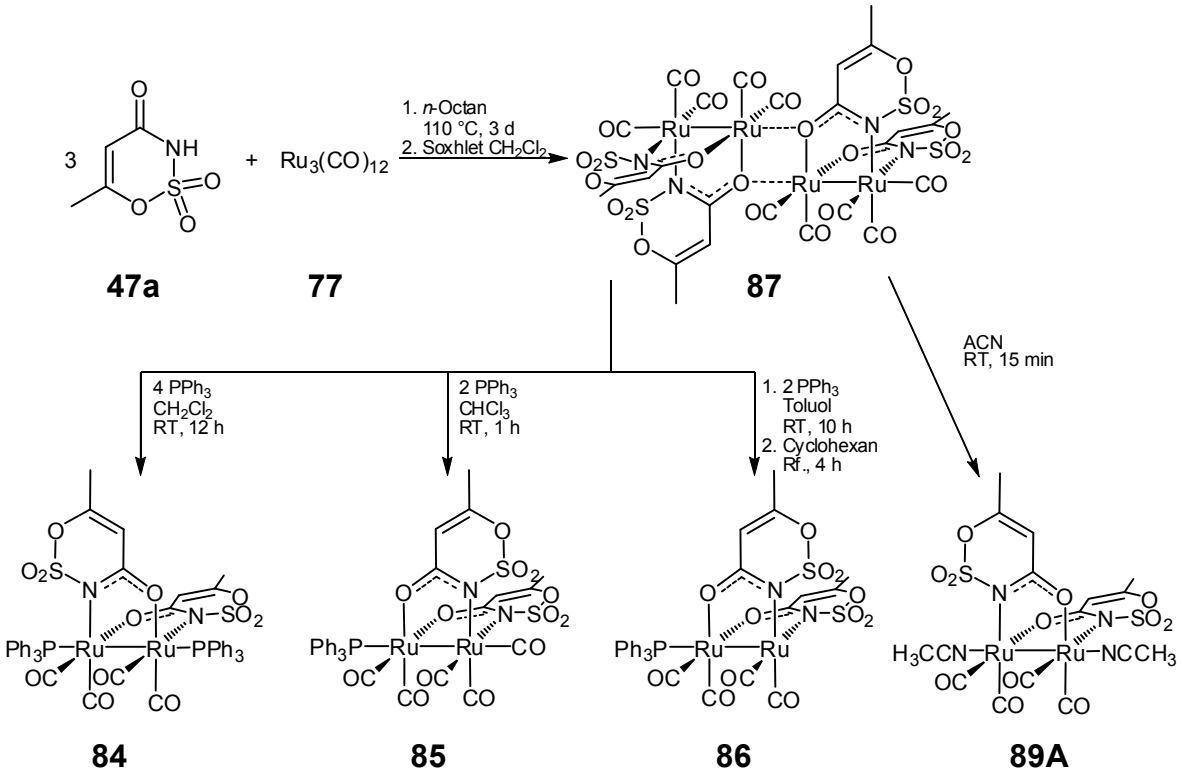
3.2.3 Ruthenium(I,I)-(methoxycarbonyl)saccharinat-Komplexe

Da der Bromsaccharinat-Ligand eine besondere Wirkung auf die Katalyse ausübte, wurde der Brom-Substituent durch einen etwas stärker elektronenziehenden Substituenten, nämlich Methoxycarbonyl, ausgetauscht.

Die Synthese dieses Komplexes erfolgte nach oben genannter Methode, in der das Rutheniumcarbonyl mit dem Liganden MeOOC-HSac in absolutem Toluol unter Rückfluss über Nacht zu Verbindung **72**, einem orangenen Feststoff, in 66% Ausbeute umgesetzt wurde (Schema 23). Auch dieser Komplex wurde, da die Selektivität in der Katalyse zumindest bei $[Ru_2(\mu\text{-}6\text{-}Br\text{-}sac)_2(CO)_4]_n$ (**74**) ausgeprägter war, weiter zu seinem Polymer umgesetzt. Die *catena*-verbrückte Version **75** wurde in 91% Ausbeute innerhalb von 4 Tagen aus Toluol unter Rückfluss als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Die Elementaranalyse zeigte exakt zwei Moleküle Wasser in der Verbindung, vermutlich sind sie über H-Bücken an die Ester-Gruppen gebunden.

3.2.4 Ruthenium(I,I)-acesulfamat-Komplexe

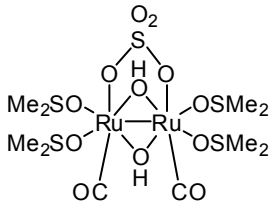
Acesulfam stellt eine andere Ligandenklasse dar, die in einem Sechsring (anders als Saccharin mit Fünfring) eine Oxo-sulfonamid-Einheit trägt oder die als Sulton



Schema 26. Synthese von Ruthenium(I)-acesulfamat-Komplexen.

mit Carbonylamid-Funktionalität betrachtet werden kann. Durch das zusätzliche Sauerstoffatom wird der elektronenziehende Effekt der Sulfonamid-Funktion verstärkt, auch ragt, infolge des größeren Rings die SO_2-Gruppe stärker in den Reaktionsraum, des mit diesem Liganden erzeugten Katalysators. Bekannt sind in der Literatur lediglich Komplexe mit Palladium(II), Cobalt(II) und Nickel(II), in denen Acesulfam nur über sein Stickstoff-Atom koordiniert, und ein Kupfer(II)-Komplex mit einem η^2-Acesulfamat-Liganden.[120]

Acesulfam (**47a**) und $[Ru_3(CO)_{12}]$ (molares Verhältnis 3:1) wurden nach der Standardmethode in absolutem Toluol, für 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Jedoch lagerte sich unter diesen Bedingungen ein schwarzes Zersetzungsprodukt an der Kolbenwand ab. Durch Dekantieren konnte ein orangener Feststoff isoliert werden, der zunächst nur schwach, bei längerer Lagerung stark zu riechen begann. Wurde die Reaktion in absolutem *n*-Octan für 3 Tage bei 110 °C ausgeführt, so bildeten sich keine schwarzen Ablagerungen, und es wurde ein gelber Feststoff erhalten, der jedoch ebenfalls den charakteristischen Geruch (nach Schweißfüßen) hatte. Von den pulvrigen Feststoffen aus beiden Synthesewegen konnte mit Dichlormethan in einer Soxhlet-Apparatur ein ebenfalls gelbes Pulver (73 Gew.-%) extrahiert werden, welches jetzt geruchsneutral war. Zurück blieb ein unlöslicher Rückstand mit besagtem Geruch. Die Ausbeute an Komplex **87** (Schema 26) betrug damit bei der Synthese in *n*-Octan 44%. Ein Strukturbeweis für die vermutete head-head-Anordnung des Dimers **87** per Kristallstrukturanalyse konnte aufgrund der Schwerlöslichkeit in wenig polaren Lösemitteln nicht erbracht werden. In $[D_3]$Acetonitril-Lösungen ergeben sich im NMR-Experiment, im Gegensatz zu $[D_6]$DMSO, durch die Bildung des Mono- und Di-Acetonitril-Adduktes zwei Signalsätze. Dennoch konnten daraus Einkristalle erhalten werden. Sie zeigten den Bis(acetonitril)-Komplex **89A** mit der head-tail-Struktur. Aus einer Lösung von **87** und dem unbekannten Nebenprodukt (mit Geruch) in DMSO konnte durch Einkondensieren von Luftfeuchtigkeit farblose Einkristalle mit der Struktur **88** erhalten werden.



88

In der Literatur ist eine ähnliche Struktur bekannt, bei der die beiden Carbonyl-Liganden durch μ-SO_4^{2-} und die DMSO-Liganden durch Pyridin ersetzt sind.[121] Um die Herkunft des Sulfat-Liganden zu klären, wurde Acesulfam in *n*-Octan für mehrere Stunden auf 110 °C erwärmt. Es bildeten sich rote Tröpfchen an der Gefäßwand und schwefliger Geruch war wahrzunehmen. Der Sulfat-Nachweis mit $BaCl_2$-Lösung war positiv. Somit ist Acesulfam unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil, daher wurde der Versuch, das Dimer durch längeres Erhitzen in ein Koordinationspolymer umzuwandeln, nicht durchgeführt.

Auch hier konnte das Dimer mit PPh_3 aufgespalten werden (Schema 26). In CH_2Cl_2 konnte durch die Zugabe von vier Äquivalenten PPh_3 das orangegelbe Bis(triphenylphosphan)-Addukt **84** ($\delta_{P,\ CDCl_3}$ = 20.1 ppm) in 51% Ausbeute erhalten werden. Mit zwei Äquivalenten PPh_3 in Chloroform konnte der orangene Komplex **85** ($\delta_{P,\ CDCl_3}$ = 22.2 ppm) mit je einem axialen CO- und PPh_3-Liganden in 86% Ausbeute erhalten werden. Anders als bei allen anderen Komplexen konnte bei der Synthese des Mono-Phosphan-Komplexes in Toluol und anschließender vierstündiger Behandlung in Cyclohexan die orangene Verbindung **86** ($\delta_{P,\ CDCl_3}$ = 11.1 ppm) in 95% Ausbeute erhalten werden. Zwar konnte wie bei den anderen Phosphan-Addukten dieses Katalysator-Typs keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von ausreichender Größe erhalten werden, jedoch ist im ^{13}C-NMR- und im IR-Spektrum kein Signal für ein axiales CO erkennbar. *Schäffler*[110] zeigte mit seinen Ruthenium(I)-halogenpyridonat-Komplexen, dass durchaus eine axiale Position im PPh_3-Komplex aus sterischen Gründen frei bleiben kann. In seinen Komplexen $[Ru_2(ClpyO)_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ und $[Ru_2(ClpyO)_2(CO)_4(PPh_3)]$ liegt ebenfalls das Signal im ^{31}P-NMR-Spektrum für das Mono-PPh_3-Addukt bei höherem Feld und die Differenz zwischen beiden beträgt auch 9.0 ppm. Es ist jedoch auch möglich, dass sich das Molekül an der axialen Position statt mit dem, nach der Abspaltung flüchtigen CO, mit vorhandenem Wasser absättigt. So liegen die Werte der Elementaranalyse sehr nahe an der Verbindung mit exakt einem Molekül Wasser. Der Bis-phosphan-Komplex **84** erwies sich auch als deutlich stabiler als die Pyridonat-Verbindungen von *Schäffler*. So war es nicht möglich, auf der NMR-Zeitskala die Umwandlung in den Mono-phosphan-Komplex **86** zu beobachten. Erst eintägiges Erwärmen bei 50 °C in $C_2D_2Cl_4$ führte, unter Zersetzung, zur Abspaltung eines PPh_3-Liganden in nur 13%iger Ausbeute. Vom freiwerdenden PPh_3 war jedoch im ^{31}P-NMR-Spektrum

nichts zu sehen, nur ein Signal, das höchstwahrscheinlich die oxidierte Form $OPPh_3$ ($\delta_{P,\,CDCl_3}$ = 29.0 ppm) darstellte. Der im trockenen Zustand gelagerte (~30 Tage) axiale CO-PPh_3-Komplex **85** lag z.T. in seiner decarbonylierten Form **86** vor (^{31}P-NMR-Spektrum: 1.7:1), obwohl er die Trocknung während seiner Synthese ohne erkennbare Abspaltung überstand. Wurde jedoch der isolierte Komplex **86** in $CDCl_3$ gelöst, so entstand laut ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektrum nach einem Tag bei Raumtemperatur wieder der axiale CO-Komplex **85** in Spuren. Die CO-Quelle blieb unbekannt. Der Versuch, die Umwandlung von Komplex **85** in **86** in $C_2D_2Cl_4$-Lösung zu beobachten, gelang nicht. Auch eintägiges Erwärmen bei 50 °C ließ den Anteil von **86** sogar noch auf 2.9:1 sinken (anfänglich 1.7:1), bei im ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtbarer Entstehung von Zersetzungsprodukten. Die Ruthenium(I)-acesulfam-phosphan-Komplexe haben auch als einzige einen sichtbaren Schmelzpunkt, jedoch ist dort genauso eine deutliche Zersetzung (Gasentwicklung) sichtbar.

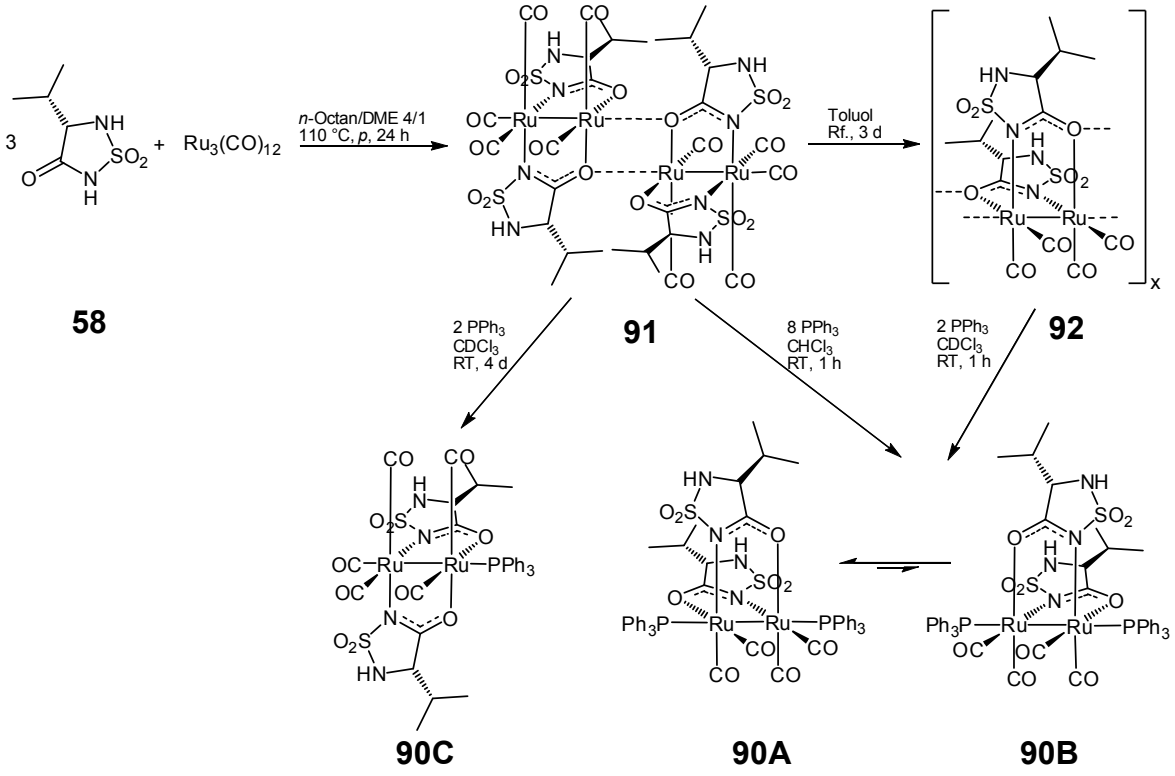
3.2.5 Ruthenium(I,I)-sulfahydantoinat-Komplexe

Ein weiterer Ligandtyp sind Sulfahydantoine, die wie in diesem Fall ((*S*)-4-Isopropyl-sulfahydantoin) (**58**, Schema 27) am freien C-Atom des Rings auch asymmetrisch substituiert sein können. In der Literatur sind noch keine Metall-Komplexe mit diesem Ligandentyp bekannt, außer seinen Na-, K-, Cs- und Ag-Salzen.

Beim Erhitzen von **58** mit $Ru_3(CO)_{12}$ in siedendem Toluol trat eine leichte Zersetzung des Metallkomplexes ein (geringe Anteile eines schwarzen Niederschlags). Auch ist der gebildete Ruthenium-sulfahydantoinat-Komplex in Toluol besser löslich, so dass es nicht wie beim Saccharinat-Komplex zur Gleichgewichtsverschiebung der Reaktion zugunsten des Produktes durch Ausfällung kommt. Die Verwendung von reinem *n*-Octan wie beim Acesulfam war auch nicht möglich, da sich das Sulfahydantoin darin nicht löste und bei erhöhter Temperatur nur ein Zweiphasensystem mit seiner Schmelze bildete. Durch Zugabe von 20 Vol.-% DME konnte alles in der Hitze in Lösung gebracht werden.

Durch den Einsatz eines enantiomerenreinen Liganden wird die Spiegelsymmetrie des Komplex-Gerüsts in der (0,2)-Anordnung aufgehoben. Dadurch befindet sich jeder der beiden Liganden in einer anderen magnetischen Umgebung, was zu

einem doppelten Signalsatz führt. In der (1,1)-Ausrichtung der Liganden im Komplex ergeben sich im Fall der bisher eingesetzten achiralen Liganden durch die Gerüstchiralität zwei enantiomere Komplexe, die im NMR-Spektrum nicht zu unterscheiden sind. Wird jetzt ein chiraler Ligand eingesetzt, so entsteht ein Diastereomerenpaar, das nun im NMR-Spektrum verschiedene Signale ergibt. Da die Bildungsenergien aufgrund von z.B. sterischen Wechselwirkungen nun unterschiedlich sind, ist ein Auftreten in einem Verhältnis ungleich eins, sehr wahrscheinlich, was sie damit von der (0,2)-Anordnung unterscheidbar macht.



Schema 27. Synthese von Ruthenium(I)-sulfahydantoinat-Komplexen.

Unter den in Schema 27 genannten Bedingungen wird vermutlich der Komplex **91** in 57% Ausbeute aus der Reaktion im Druck-Schlenkrohr gebildet. Wurde die Reaktion unter Rückfluss, also druckfrei durchgeführt, so war ein reiches Isomerengemisch die Folge, am besten zu beobachten an den Signalen des ^{i}PrC*H*N-Protons des Liganden ($\delta_{H,\,[D_6]DMSO}$ = 4.05-4.40 ppm), da es hier die geringsten Überlagerungen gibt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen – unter Druck – sind im ^{1}H-NMR-Spektrum als DMSO-Addukt drei Konstitutionsisomere zu beobachten. Eine Spezies, als Hauptanteil in Lösung, trägt den doppelten Signalsatz, was, wie oben beschrieben, dem Isomer mit der (0,2)-Anordnung in Form des Mono-DMSO-Addukts zuzuordnen ist. Die anderen beiden

Signalsätze dazu sind im Verhältnis 0.3:0.18 und sind dem Diastereomerenpaar mit der (1,1)-Konstitution mit je zwei DMSO-Liganden zuzuschreiben. Sie entstehen auch, wenn der unten erwähnte oligomere Komplex **92** in [D_6]DMSO gelöst wird. Wurde das NMR-Röhrchen 14 Tage lang auf 50 °C gehalten, so nahmen die Signale des (0,2)- zugunsten des (1,1)-Komplexes ab. Auch das molare Verhältnis der beiden (1,1)-Komplexe änderte sich. Die zweifache Anlagerung von DMSO könnte durch die Verdrängung der axialen CO-Liganden erfolgt sein, was bei den bisherigen Komplexen (mit Saccharin-Derivaten, Acesulfam) noch nicht zu beobachten war, oder aber bereits während der Synthese kam es zur teilweisen Bildung des Oligomers **92** unter thermischer Abspaltung der axialen CO-Liganden. Bei vorangegangenen Komplexierungen entstand unter Druck auch immer der Di-$CO_{ax.}$-Komplex, was im IR-Spektrum durch mehrere Banden zwischen 2110 cm^{-1} und 2050 cm^{-1} angezeigt wurde. Hier jedoch ist nur eine Bande bei 2091 cm^{-1} erkennbar, was für den Mono-$CO_{ax.}$-Komplex spricht. In der drucklosen Synthesevariante sind im ^{1}H-NMR-Spektrum in [D_6]DMSO unter anderem die Signale mit der vermuteten (1,1)-Geometrie auch intensiver. Damit scheint der Komplex unter diesen Bedingungen seinen axialen CO-Liganden sehr leicht zu verlieren. Diese Aussage wird aber wieder relativiert durch den Versuch, gezielt das Polymer **92** (ein grüner Feststoff) zu erzeugen, indem man das Isomeren-Gemisch drei Tage in Toluol unter Rückfluss hielt. Anders als bei den anderen Komplexen hatte sich zwar die Bande, die für das eine axiale CO steht, stark abgeschwächt, aber sie verschwand nicht ganz.

Durch Umsatz mit einem deutlichen Überschuss an PPh_3 in Chloroform wurde das Bis-PPh_3-Addukt als gelbe Nadeln synthetisiert. Durch Kristallstrukturanalyse konnte die (1,1)-Konstitution **90A** in ihrer sterisch günstigeren Form (die Isopropyl-Einheiten beider Liganden sind *exo*-ständig) bestätigt werden. Der in $CDCl_3$ gelöste Einkristall (δ_P = 14.0 ppm) wandelte sich innerhalb von Tagen bei erhöhter Temperatur in ein zweites Isomer (δ_P = 16.8 ppm) **90B** um, das, wie aus dem ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Spektrum zu entnehmen war, ebenfalls zwei PPh_3-Liganden trug. Das Verhältnis änderte sich von 23:1 nach drei Tagen bei 50 °C auf 5.4:1, nahm jedoch nach einem weiteren Tag bei 70 °C wieder auf 17.5:1 unter Zersetzung zu. Wenn das polymere oder besser oligomere $[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4]_x$ (**92**) in $CDCl_3$ mit nur einem Äquivalent PPh_3 je Monomereinheit umgesetzt wurde, erhielt man, unter unvollständiger Auflösung, ein 4:1 Gemisch aus **90A** und **90B**. Dies spricht

für eine (1,1)-Anordnung im Oligomer, jedoch ohne einheitliche *endo*/*exo*-Konfiguration des Isopropylrests im Komplex. Da noch etwas vom axialen CO durch das IR-Spektrum angezeigt wurde, ist das Fehlen des vermuteten Mono-PPh_3-Adduktes verwunderlich. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalent PPh_3 wurde nun alles gelöst, aber das Verhältnis von **90A** und **90B** änderte sich zunächst nicht. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur betrug es jedoch 7:1 bei beginnender Zersetzung. Wird das aus der Synthese erhaltene Isomeren-Gemisch aus Dimer **91** und dem vermuteten Oligomer **92** in der (1,1)-Anordnung mit einem PPh_3 pro [Ru-Ru]-Kern in $CDCl_3$ umgesetzt, so erhält man wieder drei Spezies, von denen zwei, laut ^{31}P-NMR-Spektrum, den Verbindungen **90A** und **90B** entsprechen. Auch hier verschwindet nach drei Tagen bei Raumtemperatur das Signal von **90B**. Das Hauptisomer ist nach Vergleich von ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren höchstwahrscheinlich das Mono-$PPh_{3(ax.)}$-$CO_{(ax.)}$-Addukt[122] **90C**, gemäß (0,2)-Geometrie mit doppeltem Liganden-Signalsatz. Leider konnte es nicht als Feststoff rein isoliert werden.

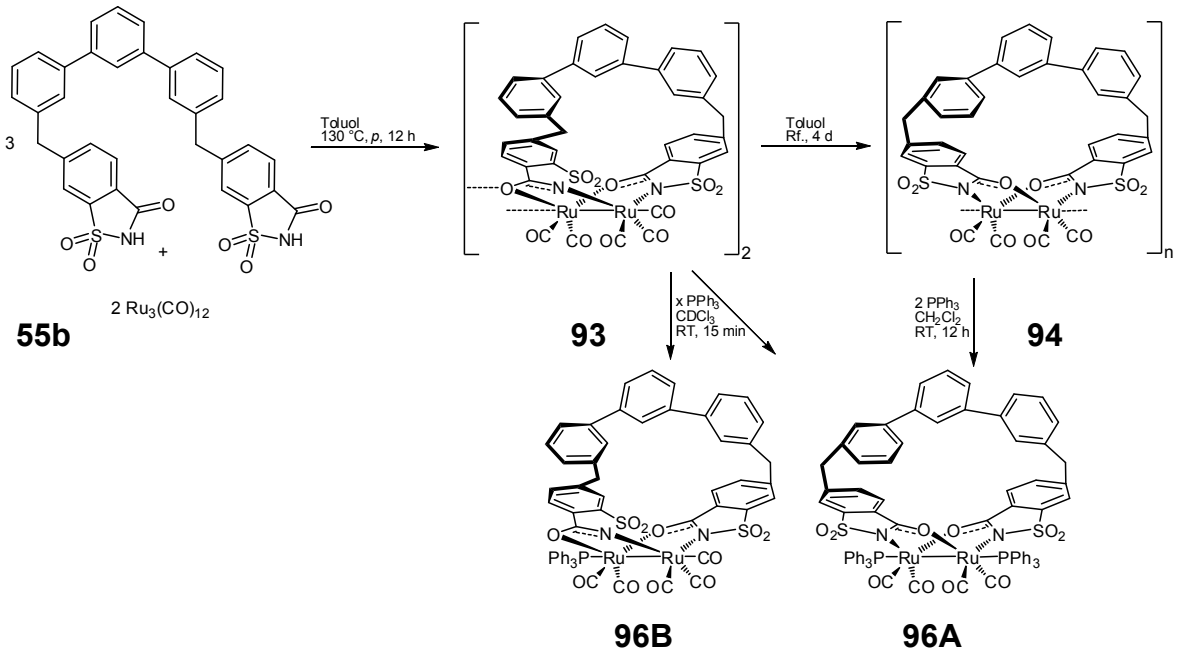
Die Erkenntnis daraus ist: Der axiale CO-Ligand wird selbst unter Druck leichter als bei den vorausgegangenen Komplexen abgespalten, wobei sich jedoch nicht vollständig das Polymer **92** bildet. In der head-head- oder (0,2)-Anordnung ist jeder Ligand einzeln zu sehen, in der head-tail- oder (1,1)-Anordnung ist die bekannte C_2-Symmetrie wieder vorhanden, jedoch ergeben sich nun im Gleichgewicht zwei diastereomere Komplexe. Der energetisch günstigere bildet sich bei tieferen Temperaturen (Raumtemperatur), bei höherer Temperatur, ca. 50 °C, der sterisch und somit energetisch ungünstigere Komplex.

3.2.6 Ruthenium(I,I)-saccharinat-Komplexe mit Terphenyl-Brücke

Durch Verbrücken zweier Saccharin-Liganden sollte dem Gerüst der Ruthenium-saccharinat-Komplexe (vgl. Schema 23) mehr Stabilität bezüglich der (0,2)-, (1,1)-Isomerisierung gegeben werden. Der Abstand der potenziellen Verknüpfungs-stellen am C^6-Atom des Saccharinmoleküls wurde aus der Komplexstruktur des unverbrückten $[Ru_2(CO)_4(NCCH_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ (**73**) zu 8.16 Å bestimmt. Als ver-windungssteife Brücke mit flexiblen Verbindungsstellen wurde das Di-3,3''-brommethyl-*m*-terphenyl (**48a**) ausgewählt. In einer sehr einfachen Berechnung wurde der Abstand der beiden Methylgruppen im planaren Terphenyl auf 7.58 Å

geschätzt. Auch war ungewiss, ob der so verbrückte Disaccharin-Ligand in der gewünschten Art und Weise reagieren würde oder aber ob er sich, statt als vierfacher Chelatligand, nur zweifach an eine Ru^{I}-Ru^{I}-Einheit und mit der anderen Sulfonamid-Funktion intermolekular an eine weitere Einheit binden würde.[109]

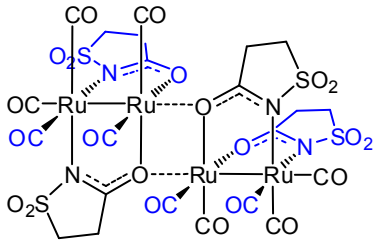
Die besten Bedingungen für die Komplexierung war die Synthese aus dem Standard-Edukt [$Ru_3(CO)_{12}$] (**77**) und dem Liganden **55b** in Toluol unter Druck bei 130 °C (Schema 28). Wurde die Synthese offen in Toluol unter Rückfluss durchgeführt, so erhielt man lediglich einen braunen, sogar in DMSO und ACN unlöslichen Feststoff. Im IR-Spektrum sah man die C=O-Absorptionsbanden des Liganden zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben (1735 cm^{-1} → ~1615 cm^{-1} und ~1575 cm^{-1}) sowie ein Ru-CO-Absorptionsmuster, das äquatoriale und axiale CO-Liganden vermuten ließ. Der Versuch, den gewünschten Komplex unter Druck mit zusätzlich an CO gesättigter Atmosphäre zu erzeugen führte zunächst zu einer gelben Lösung. Jedoch verfärbte sie sich binnen Minuten, nach Öffnen des Druck-Schlenkrohrs, allmählich nach Braun und der gleiche unlösliche Feststoff fiel aus. Es war nicht möglich aus dem Komplex mit der vermuteten Struktur **93** das Toluol komplett zu entfernen. *Seitz*[63] hat gezeigt, dass Aromaten wie Toluol oder *m*-Xylol an seine, ebenfalls aromatenreichen Calixaren-Ru^{I}-Komplexe eine π-Wechselwirkung mit dem Metall eingehen konnten. Erstaunlicherweise war es nach der Bildung des Dimers **93** mit der einen charakteristischen IR-Bande bei 2096 cm^{-1} möglich, den polymeren Komplex **94** in rückflussendem Toluol zu



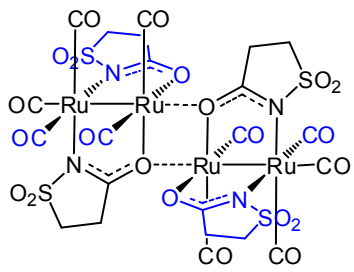
Schema 28. Synthese von verbrückten Ruthenium(I)-saccharinat-Komplexen.

bilden, was auf direktem, d.h. offenem Weg nicht möglich war. Auch wenn während der Reaktion bei Raumtemperatur kurz das Gefäß für eine Reaktionskontrolle geöffnet wurde, erhielt man ein Gemisch aus Polymer und Dimer.

Durch seine bessere Löslichkeit war es möglich, bei erhöhter Temperatur NMR-Spektren von **93** in $CDCl_3$ aufzunehmen. Im ^{1}H-Spektrum gibt es keine besonderen Auffälligkeiten, die Aromatensignale sind überlagert und ununterscheidbar, und die magnetische Äquivalenz der Protonen der beiden CH_2-Gruppen wurde durch die Komplexierung aufgehoben, woraus sich ein komplizierteres Spinsystem ergibt. Jedoch sind im ^{13}C-NMR-Spektrum (Anhang, Abbildung 18) zahlreiche Signale zu erkennen. Zum einen ist dies wegen der Vielzahl magnetisch nicht äquivalenter C-Kerne im Dimer zu erwarten und dann sind zwei mögliche Anordnungen der beiden Ru^{I}-Ru^{I}-Einheiten im Dimer denkbar. Die Struktur **95A** besitzt eine C_2-Drehachse und ist chiral, während die Verbindung **95B** eine Drehspiegelachse aufweist und achiral ist. Auch bei den vorangegangenen



95A



95B

Komplex-Dimeren ist dies möglich, jedoch wird die Struktur der cyclischen Dimere beim Lösen in *Lewis*-basischen NMR-Lösemitteln (CD_3CN, [D_6]DMSO) zerstört. Möglicherweise existieren auch noch durch permanente Verdrillung der Brücke in **93** Konformationsisomere (Atropisomerie). Auch ist es sehr wahrscheinlich, dass durch die Behandlung mit Cyclohexan in der Hitze, um Reste an [$Ru_3(CO)_{12}$] zu entfernen, z.T. der oligomere Komplex entstanden ist, der aber aufgrund seiner geringen Löslichkeit im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht zu sehen sein dürfte.

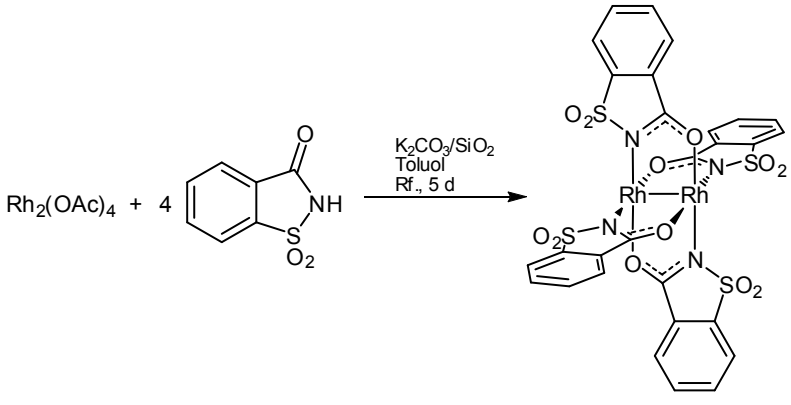
Wird der polymere Komplex **94**, der keine IR-Bande im Bereich von ~2050-2100 cm^{-1} aufweist, in [D_6]DMSO gelöst, sind im ^{13}C-Spektrum zwar weniger Signale als bei **93** zu erkennen, jedoch sollte das Spektrum, wegen der Bildung des Di-[D_6]DMSO-Adduktes, einfacher sein. Um eine Kristallstruktur zu erhalten, wurde das Dimer für eine bessere Kristallisation mit PPh_3 zum Bis-PPh_3-Addukt in

CH_2Cl_2 umgesetzt. Durch zweimaliges Extrahieren mit heißem Cyclohexan wurde überschüssiges PPh_3 entfernt. Für den so erhaltenen Komplex wurde die head-tail-Anordnung **96A** per Kristallstruktur bestätigt (δ_P = 11.8 ppm). Bei der Synthese des Bis-PPh_3-Adduktes war auch ein zweites Signal im ^{31}P-NMR-Spektrum bei δ_P = 21.0 ppm zu erkennen, was dem Mono-PPh_3-Komplex **96B** zuzuordnen ist. Im IR-Spektrum war auch noch die schwache, axiale CO-Bande des Mono-Komplexes bei 2085 cm^{-1} zu sehen. Wird das Polymer **94** mit zwei Äquivalenten PPh_3 in $CDCl_3$ umgesetzt, so entsteht nahezu quantitativ im ^{31}P-NMR-Spektrum ein Signal bei δ_P = 14.4 ppm. In Übereinstimmung mit dem ^{1}H-Spektrum muss es der Komplex **96A** mit zwei PPh_3-Liganden sein. Ein schwaches Signal bei δ_P = 22.3 ppm ist vermutlich Spuren von **96B** zuzuordnen. Es konnte nicht geklärt werden, warum die ^{31}P-Signale im selben NMR-Lösemittel, je nach Ausgangsmolekül verschieden sind.

Da es auch bei der verbrückten Komplexvariante zu (0,2)- und (1,1)-Isomeren kommt, wurde eine Titration von **93** mit PPh_3 in Gegenüberstellung mit $[Ru_2(\mu\text{-}6\text{-}Br\text{-}sac)_2(CO)_5]_2$ (**71**) vorgenommen. Bei beiden lag bei geringer Zugabe von PPh_3 und gleicher Wartezeit, ausschließlich das Mono-PPh_3-Addukt vor, jedoch bildete sich beim unverbrückten Komplex schneller das (1,1)-Isomer; **71** (0,2):(1,1) = 8:1, **93** (0,2):(1,1) = 12:1. Dies könnte ein Hinweis auf eine gehinderte Isomerisierung des verbrückten Komplexes sein.

3.2.7 Rhodium(II,II)-saccharinat-Komplex (**118**)

Hier wurde getestet, ob Saccharin auch an Rhodium koordiniert und welche Eigenschaften sich für die Cyclopropanierungskatalyse daraus ergeben würden.



97 **118**

Schema 29. Synthese eines Rhodium(II,II)-Saccharinat-Komplexes.

Da von dimerem Rhodium-acetat ausgegangen wurde, musste die freiwerdende Essigsäure mit einem getrockneten Pottasche-Seesand-Gemisch abgefangen werden. Das im großen Überschuss eingesetzte Saccharin konnte durch Extrahieren mit Aceton wieder entfernt werden. Nach dem Trocknen erhielt man den Komplex als hellblauen Feststoff in 81% Ausbeute (Schema 29). Binnen weniger Stunden an der Luft verfärbte er sich violett. Durch erneutes Trocknen konnte die Ursprungsfarbe wieder hergestellt werden. In Stickstoff-haltigen *Lewis*-Basen wie ACN und Pyridin löste er sich mit roter Farbe. Gemäß der CHN-Analyse ist pro Summenformel Komplex ein Mol axial-komplexiertes Wasser enthalten. Aus DMSO durch Einkondensieren von Wasser konnten violette, bipyramidale Kristalle erhalten werden, jedoch war eine Strukturaufklärung aufgrund von Kristallzwillingsbildung nicht möglich. Die dargestellte *cis*-(2,2)-Anordnung **118** ist nur eine von vier Möglichkeiten.

3.3 Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

In Tabelle 1 sind die Daten der IR-, ^{13}C-NMR- und ^{31}P-NMR-Spektren der Carbonyl-Liganden sowie der Carbonyl-Gruppen der synthetisierten Komplexe in einer Übersicht nochmals dargestellt.

Tabelle 1. Ausgewählte IR-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Daten der CO-Liganden aus den Komplexen (vt – virtuelles Triplett).

Komplex	IR [cm^{-1}][a]		^{13}C-NMR		
	ν(CO$_{ax.}$)	ν(CO$_{äq.}$)	δ(CO$_{ax.}$)	δ(CO$_{äq.}$)	δ(C=O)
[Ru$_2$(CO)$_5$(μ-sac)$_2$]$_2$ (**78**)	2099 vs	2042 vs, 2021 vs, 2011 s, 1948 s	175.5[b]	197.3, 201.8[b]	176.7[b]
[Ru$_2$(μ-**55b**)(CO)$_5$]$_2$ (**93**)	2096 vs	2040 vs, 2013 vs, 1946 vs	mehrere Signale[c]	194.1-199.3 (mehrere Signale)[c]	mehrere Signale[c]
[Ru$_2$(μ-6-Br-sac)$_2$(CO)$_5$]$_2$ (**71**)	2093 vs	2033 vs, 1946 vs	178.8[d]	197.5, 200.0[d]	177.1[d]
[Ru$_2$(CO)$_5$(μ-MeOOC-sac)$_2$]$_2$ (**72**)	2098 vs	2038 vs, 2023 vs, 2008 vs, 1945 vs	nicht sichtbar[d]	197.3, 199.9[d]	164.2, 176.8[d]
[Ru$_2$(μ-acs)$_2$(CO)$_5$]$_2$ (**87**)	2101 vs	2047 vs, 2012 vs, 1945 vs	nicht sichtbar[d]	197.8, 200.1[d]	179.3[d]
[Ru$_2$(μ-**58**)$_2$(CO)$_5$]$_2$ (**91**)	2091 vs	2018 vs, 1944 s	nicht sichtbar[d]	198.0, 198.1, 200.4, 200.5[d]	187.1$_{A1,2}$[d]
[Ru$_2$(CO)$_6$(μ-sac)$_2$] (**70**)	2107 vs, 2083 vs, 2075 s	2042 s, 2025 vs, 2007 vs	179.1[c]	195.8, 197.3[c]	179.0[c]
[Ru$_2$(μ-6-Br-sac)$_2$(CO)$_6$] (**76**)	2111 vs, 2093 vs	2050 vs, 2019 vs, 2011 vs	178.8[e]	195.4, 197.0[e]	178.0[e]
[Ru$_2$(CO)$_5$(PPh$_3$)(μ-sac)$_2$] (**81**)	2086 s	2034 vs, 1998 s, 1963 m, 1935 w	181.1 (d, $^3J_{C,P}$ = 32.9 Hz)[c]	198.1 (d, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz), 203.2 (d, $J_{C,P}$ = 5.1 Hz)[c]	178.9 (d, $J_{C,P}$ = 8.8 Hz)[c]
[Ru$_2$(μ-6-Br-sac)$_2$(CO)$_5$(PPh$_3$)] (**82**)	2085 vs	2035 vs, 2000 vs, 1951 s	180.9 (d, $^3J_{C,P}$ = 34.4 Hz)[c]	197.9 (d, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz), 202.9 (d, $J_{C,P}$ = 5.1 Hz)[c]	178.1 (d, $J_{C,P}$ = 9.5 Hz)[c]
[Ru$_2$(μ-acs)$_2$(CO)$_5$(PPh$_3$)] (**85**)	2085 vs	2036 vs, 1997 vs, 1955 s	181.8 (d, $^3J_{C,P}$ = 37.3 Hz)[c]	198.7 (d, $J_{C,P}$ = 2.2 Hz), 203.0 (d, $J_{C,P}$ = 5.9 Hz)[c]	179.2 (d, $J_{C,P}$ = 5.9 Hz)[c]
[Ru$_2$(μ-acs)$_2$(CO)$_4$(PPh$_3$)] (**86**)		2044 vs, 1999 vs, 1982 vs, 1959 vs, 1929 vs		197.4 (d, $J_{C,P}$ = 6.6 Hz), 200.8 (d, $J_{C,P}$ = 6.6 Hz)[c]	175.8 (d, $J_{C,P}$ = 2.2 Hz)[c]
[Ru$_2$(CO)$_4$(PPh$_3$)$_2$(μ-sac)$_2$] (**80**)		2035 s, 1996 m, 1965 s		202.5 (vt, $J_{C,P}$ = 3.3 Hz), 204.0 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz)[c]	178.6 (vt, $J_{C,P}$ = 6.2 Hz)[c]
[Ru$_2$(μ-6-Br-sac)$_2$(CO)$_4$(PPh$_3$)$_2$] (**83**)		2036 vs, 1997 m, 1965 vs		202.5 (vt, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz), 203.9 (vt, $J_{C,P}$ = 5.9 Hz)[c]	177.7 (vt, $J_{C,P}$ = 6.6 Hz)[c]
[Ru$_2$(μ-acs)$_2$(CO)$_4$(PPh$_3$)$_2$] (**84**)		2027 vs, 1992 s, 1963 vs		202.2 (vt, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz), 205.4 (vt, $J_{C,P}$ = 4.0 Hz)[f]	180.0 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz)[f]

$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**90A**)	2034 vs, 1993 m, 1963 vs		203.64 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz), 203.99 (vt, $J_{C,P}$ = 3.7 Hz)[c]	187.7 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz)[c]
$[Ru_2(CO)_4(NCCH_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ (**73A**)	2046 vs, 1996 m, 1956 vs		200.13, 201.19[c]	175.85[c]
$[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-sac})_2]_n$ (**79**)	2047 vs, 2003 s, 1974 vs		nicht bestimmt	nicht bestimmt
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_4]_n$ (**94**)	2046 vs, 1995 s, 1963 vs	175.9-177.2 (mehrere Signale)[d]	197.0-200.1 (mehrere Signale)[d]	175.9-177.2 (mehrere Signale)[d]
$[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_4]_n$ (**74**)	2052 vs, 2002 s, 1974 vs		nicht bestimmt	nicht bestimmt
$[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-6-MeOOC-sac})_2]_n$ (**75**)	2035 vs, 1993 s, 1956 vs		nicht bestimmt	nicht bestimmt

Komplex	^{31}P-NMR, $\delta(PPh_3)$[c]
$[Ru_2(CO)_5(PPh_3)(\mu\text{-sac})_2]$ (**81**)	22.0
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_5(PPh_3)]$ (**96B**)	21.0, 22.3
$[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_5(PPh_3)]$ (**82**)	23.4
$[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_5(PPh_3)]$ (**85**)	22.2
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_5(PPh_3)]$ (**90C**)	22.5
$[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_4(PPh_3)]$ (**86**)	11.1
$[Ru_2(CO)_4(PPh_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ (**80**)	14.1
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**96A**)	11.8, 14.1
$[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**83**)	15.0
$[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**84**)	20.1
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**90**)	14.0_A, 16.8_B

[a] KBr-Pressling; **80**, **81** CH_2Cl_2-Film auf NaCl-Platte.
[b] In $[D_8]$THF.
[c] In $CDCl_3$.
[d] In $[D_6]$DMSO.
[e] In 1,2-D_2-1,1,2,2-Tetrachlorethan.
[f] In CD_2Cl_2.

Die Banden liegen im IR-Spektrum für alle CO-Liganden, der in Tabelle 1 dargestellten Komplexe, zwischen ~1930 und ~2110 cm^{-1} und sind sehr intensiv. Die äquatorialen CO-Liganden ergeben stets Banden unter ~2050 cm^{-1}, die axialen liegen darüber. In der Literatur [59, 60, 123, 124] wurde dies ebenfalls für Carboxylat- und Carbamoylat-verbrückte Ru^{I}-Ru^{I}-Komplexe beschrieben, genauso wie für die Hexacarbonyl-triazenid-Komplexe von *Leger*[117] und die Hexacarbonyl- bzw. polymeren Tetracarbonyl-carboxylat-Komplexe von *Werle*[118]. Der vermutlich dimere Pentacarbonyl-Komplex mit dem Lactam-Liganden 5*S*-MEPY zeigte bei *Werle* ebenfalls diesen Unterschied. Die Ruthenium-tetracarbonyl-Komplexe mit (1,1)-Anordnung (5.-7. Block in Tabelle 1) zeigen in ihren CO-Banden auch stets das dafür typische, in der Literatur[109, 124] beschriebene, „Sägebockmuster“, d.h. in dem unteren Teil, des zweigeteilten CO-IR-Absorptionsbereichs liegen drei sehr intensive Banden, wovon die mittlere etwas schwächer ist. Sobald die (0,2)-Anordnung vorliegt oder in der (1,1)-Anordnung ein weiteres axiales CO koordiniert ist, ist das Absorptionsmuster deutlich komplizierter. Die IR-Banden für die axialen ACN-Liganden in Komplex **73** liegen mit ν(CN) = 2315 und 2288 cm^{-1} im, von *Süss-Fink*[124] beschriebenen Bereich.

Die axialen und äquatorialen CO-Signale sind im ^{13}C-NMR-Spektrum auch eindeutig zu unterscheiden. Jedoch kann das sehr schwache Signal des axialen CO nicht immer beobachtet werden und liegt sehr nahe an den C=O-Signalen, der hier verwendeten Sulfonamid-Liganden. Durch die mehrheitlich vorliegende C_2- oder C_s-Symmetrie der Komplexe erhält man von den äquatorialen CO-Liganden nur zwei Signale. Als Tendenz kann man festhalten, dass beim Vorliegen zweier verschiedener axialer Liganden, sich dies im Signalabstand der äquatorialen CO-^{13}C-Signale manifestiert. So beträgt die Differenz der beiden Signale in $[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_5(PPh_3)]$ (**82**) 5.0 ppm, in $[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**83**) nur noch 1.4 ppm und das Dimer $[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_5]_2$ (**71**) liegt mit 2.5 ppm dazwischen.

Auch das ^{31}P-NMR-Spektrum gibt bei den 5-Ring-Sulfonamidat-Komplexen einen ersten Hinweis auf die Konstitution. So liegen Signale der Komplexe mit (0,2)-Anordnung und je einem axialen PPh_3- und CO-Liganden über δ_P = 20 ppm und jenes mit zwei axialen PPh_3-Liganden und (1,1)-Anordnung unterhalb von δ_P = 17 ppm. Nur der Komplex mit dem 6-Ring-Sulfonamido-Liganden Ace-sulfamat weicht ab. Der (1,1)-Bis-PPh_3-Komplex **84** liegt hier wie sein (0,2)-Mono-PPh_3-CO-Pendant **85** über δ_P = 20 ppm.

3.4 Festkörperstrukturen der Komplexe

Die Kristallstrukturdaten befinden sich im Anhang, Tabelle 14.

3.4.1 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_6(\mu\text{-sac})_2]$ (**70**)

Die Kristalle wurden durch langsames Eindampfen bei -30 °C aus einer Dichlormethan-Lösung erhalten.

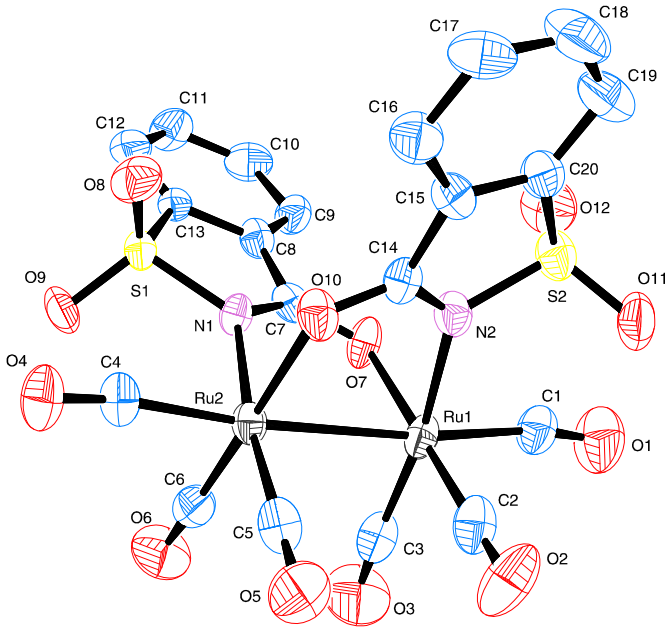


Abbildung 8. Struktur von **70** im Festkörper, ohne H-Atome; thermische Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 2. Ausgewählte Strukturdaten von Komplex **70**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
Ru1-Ru2	2.7713(9)	C2-Ru1-Ru2	91.9(3)	O7-Ru1-Ru2-N1	-8.59(19)
Ru1-C1	2.002(9)	C3-Ru1-Ru2	91.1(3)	N2-Ru1-Ru2-O10	-9.3(2)
Ru2-C4	1.989(8)	C5-Ru2-Ru1	92.8(2)	C2-Ru1-Ru2-C5	-7.4(3)
Ru1-N2	2.156(6)	C6-Ru2-Ru1	92.7(3)	C3-Ru1-Ru2-C6	-11.7(3)
Ru2-N1	2.134(6)	C1-Ru1-Ru2	173.3(2)		
Ru1-O7	2.137(5)	C4-Ru2-Ru1	174.7(2)		
Ru2-O10	2.126(5)	C2-Ru1-C3	88.4(4)		
Ru1-C2	1.889(9)	C6-Ru2-C5	92.5(3)		
Ru1-C3	1.891(9)	O7-Ru1-N2	86.3(2)		
Ru2-C6	1.850(8)	O10-Ru2-N1	86.9(2)		
Ru2-C5	1.868(9)				
N1-O7	2.301[a,b]				
N2-O10	2.279[a,b]				
C2-C5	2.937[a,b]				
C3-C6	2.921[a,b]				
C11-C18	9.676[a,b]				

[a] Mit ORTEP 3 bestimmt.
[b] Nichtbindender Atomabstand.

3.4.2 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_4(NCCH_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ (**73**)

Die Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer *p*-Xylol/ACN-Lösung erhalten. Im Kristall war pro Formeleinheit ein Molekül *p*-Xylol eingelagert.

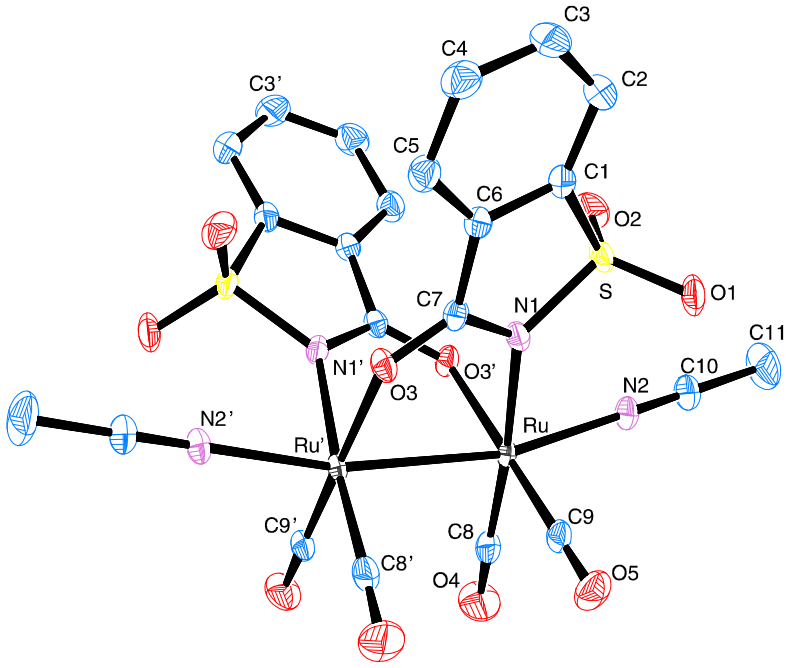


Abbildung 9. Struktur von **73** im Festkörper, ohne *p*-Xylol und H-Atome; thermische Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Gestrichene Atome sind durch die Symmetrieoperation 1-x, y, 0.5-z generiert worden.

Tabelle 3. Ausgewählte Strukturdaten von Komplex **73**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
Ru-Ru'	2.7113(4)	C8-Ru-Ru'	94.82(8)	C8-Ru-Ru'-C9'	-11.75[a]
Ru-N2	2.149(2)	C9-Ru-Ru'	91.43(7)	C9-Ru-Ru'-C8'	-11.75[a]
Ru-N2'	2.149(2)	C8'-Ru-Ru'	94.82(8)	N1-Ru-Ru'-O3	-11.57[a]
Ru-N1	2.154(2)	C9'-Ru-Ru'	91.43(7)	O3'-Ru'-Ru-N1'	-11.57[a]
Ru-N1'	2.154(2)	N2-Ru-Ru'	167.51(6)		
Ru-O3	2.1364(18)	N2'-Ru-Ru'	167.51(6)		
Ru-O3'	2.1364(18)	C9-Ru-C8	89.06(13)		
Ru-C8	1.862(3)	C9'-Ru-C8'	89.06(13)		
Ru-C9	1.841(3)	O3'-Ru-N1	84.46(8)		
Ru-C8'	1.862(3)	O3-Ru-N1'	84.46(8)		
Ru-C9'	1.841(3)				
N1-O3	2.293[a,b]				
N1'-O3'	2.293[a,b]				
C8-C9'	2.938[a,b]				
C9-C8'	2.938[a,b]				
C3-C3'	8.164[a,b]				

[a] Mit ORTEP 3 bestimmt.
[b] Nichtbindender Atomabstand.

3.4.3 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_5(PPh_3)(\mu\text{-sac})_2]$ (**81**)

Die Kristalle wurden durch Einkondensieren in ein Gemisch aus **81**/**80** bei Raumtemperatur von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung unter gleichzeitigem leichten Eindampfen erhalten und manuell voneinander getrennt. Im Kristall war pro Formeleinheit ein Molekül CH_2Cl_2 eingelagert.

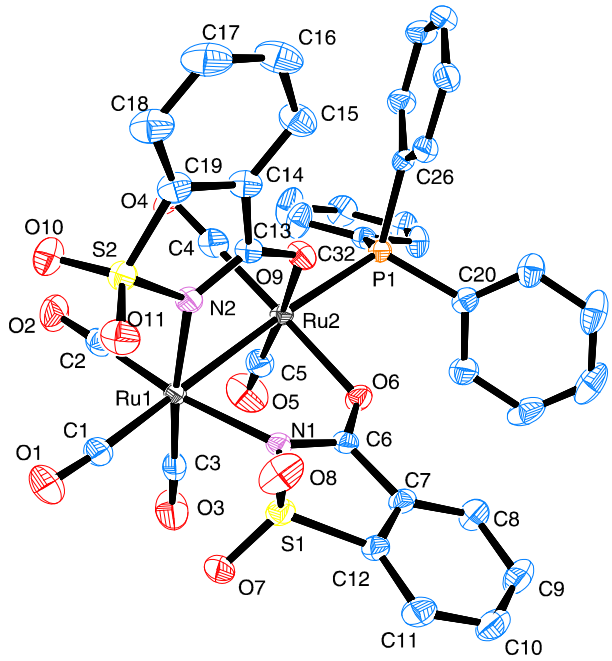


Abbildung 10. Struktur von **81** im Festkörper, ohne CH_2Cl_2 und H-Atome; thermische Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 4. Ausgewählte Strukturdaten von Komplex **81**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
Ru1-Ru2	2.7754(5)	C2-Ru1-Ru2	90.06(9)	N1-Ru1-Ru2-O6	15.42(8)
Ru1-C1	2.003(3)	C3-Ru1-Ru2	90.69(10)	N2-Ru1-Ru2-O9	16.19(8)
Ru2-P1	2.4312(8)	C4-Ru2-Ru1	90.36(9)	C2-Ru1-Ru2-C4	21.25(13)
Ru1-N1	2.149(2)	C5-Ru2-Ru1	93.40(10)	C3-Ru1-Ru2-C5	18.73(13)
Ru1-N2	2.119(2)	C1-Ru1-Ru2	174.79(9)		
Ru2-O6	2.1278(19)	P1-Ru2-Ru1	173.117(19)		
Ru2-O9	2.162(2)	C3-Ru1-C2	89.56(13)		
Ru1-C2	1.878(3)	C5-Ru2-C4	92.06(13)		
Ru1-C3	1.872(3)	N2-Ru1-N1	88.31(9)		
Ru2-C4	1.842(3)	O6-Ru2-O9	88.45(8)		
Ru2-C5	1.842(3)				
N1-O6	2.289[a,b]				
N2-O9	2.284[a,b]				
C2-C4	2.872[a,b]				
C3-C5	2.969[a,b]				
C10-C17	10.706[a,b]				

[a] Mit ORTEP 3 bestimmt.
[b] Nichtbindender Atomabstand.

3.4.4 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_4(PPh_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ (**80**)

Die Kristalle wurden durch Einkondensieren in ein Gemisch aus **80**/**81** bei Raumtemperatur von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung unter gleichzeitigem leichten Eindampfen erhalten und manuell voneinander getrennt. Im Kristall waren pro Formeleinheit drei Moleküle CH_2Cl_2 eingelagert, die leicht flüchtig waren.

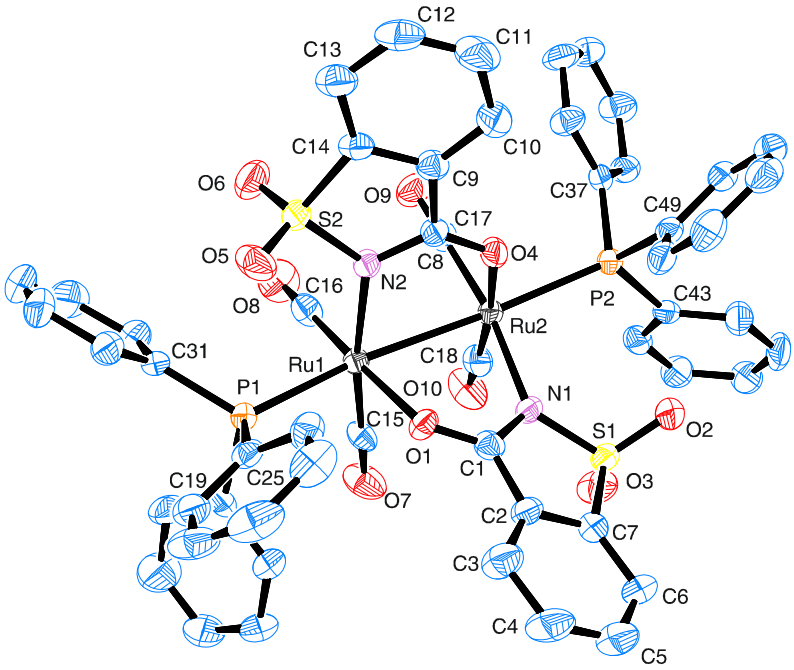


Abbildung 11. Struktur von **80** im Festkörper, ohne CH_2Cl_2 und H-Atome; thermische Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 5. Ausgewählte Strukturdaten von Komplex **80**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
Ru1-Ru2	2.7725(5)	C15-Ru1-Ru2	89.60(12)	O1-Ru1-Ru2-N1	19.23(15)
Ru1-P1	2.4624(10)	C16-Ru1-Ru2	94.09(13)	N2-Ru1-Ru2-O4	18.98(15)
Ru2-P2	2.4696(10)	C17-Ru2-Ru1	88.26(12)	C15-Ru1-Ru2-C18	21.6(2)
Ru1-N2	2.166(4)	C18-Ru2-Ru1	91.72(12)	C16-Ru1-Ru2-C17	21.9(2)
Ru2-N1	2.163(4)	P1-Ru1-Ru2	169.94(3)		
Ru1-O1	2.148(3)	P2-Ru2-Ru1	169.16(3)		
Ru2-O4	2.146(3)	C16-Ru1-C15	88.2(2)		
Ru1-C15	1.861(5)	C18-Ru2-C17	88.5(2)		
Ru1-C16	1.833(6)	O4-Ru2-N1	88.87(15)		
Ru2-C17	1.852(6)	O1-Ru1-N2	88.45(15)		
Ru2-C18	1.840(5)				
N1-O1	2.290[a,b]				
N2-O4	2.294[a,b]				
C15-C18	2.932[a,b]				
C16-C17	2.899[a,b]				
C5-C12	10.955[a,b]				

[a] Mit ORTEP 3 bestimmt.
[b] Nichtbindender Atomabstand.

3.4.5 Struktur von Komplex $[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_4(NCCH_3)_2]$ (**89A**)

Die Kristalle wurden durch Eindampfen bei Raumtemperatur aus einer Acetonitril-Lösung erhalten.

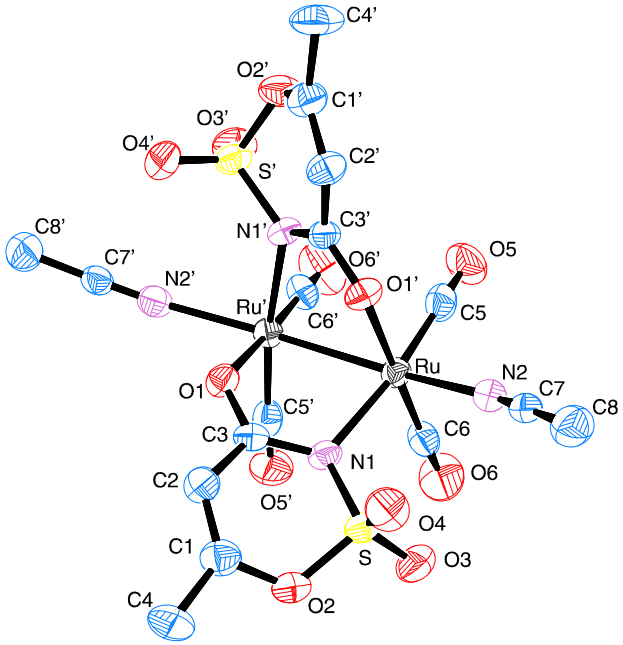


Abbildung 12. Struktur von **89A** im Festkörper als ACN-Addukt, ohne H-Atome; thermische Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Gestrichene Atome sind durch die Symmetrieoperation 1.5-x, y, -z generiert worden.

Tabelle 6. Ausgewählte Strukturdaten von Komplex **89A**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
Ru-Ru'	2.6625(12)	C5-Ru-Ru'	89.33(17)	N1-Ru-Ru'-O1	23.78[a]
Ru-N2	2.182(5)	C5'-Ru'-Ru	89.33(17)	N1'-Ru'-Ru-O1'	23.78[a]
Ru'-N2'	2.182(5)	C6-Ru-Ru'	99.27(17)	C5-Ru-Ru'-C6'	21.63[a]
Ru-N1	2.197(4)	C6'-Ru'-Ru	99.27(17)	C5'-Ru'-Ru-C6	21.63[a]
Ru'-N1'	2.197(4)	N2-Ru-Ru'	161.92(13)		
Ru-O1'	2.126(3)	N2'-Ru'-Ru	161.92(13)		
Ru'-O1	2.126(3)	C6-Ru-C5	87.0(3)		
Ru-C5	1.858(7)	C5'-Ru'-C6'	87.0(3)		
Ru'-C5'	1.858(7)	O1'-Ru-N1	85.11(15)		
Ru-C6	1.837(6)	O1-Ru'-N1'	85.11(15)		
Ru'-C6'	1.837(6)				
N1-O1	2.262[a,b]				
N1'-O1'	2.262[a,b]				
C5-C6'	3.019[a,b]				
C6-C5'	3.019[a,b]				

[a] Mit ORTEP 3 bestimmt.
[b] Nichtbindender Atomabstand.

3.4.6 Struktur von Komplex $[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**90**)

Die Kristalle wurden durch Überschichten bei 7 °C mit *n*-Pentan aus einer Dichlormethan-Lösung erhalten.

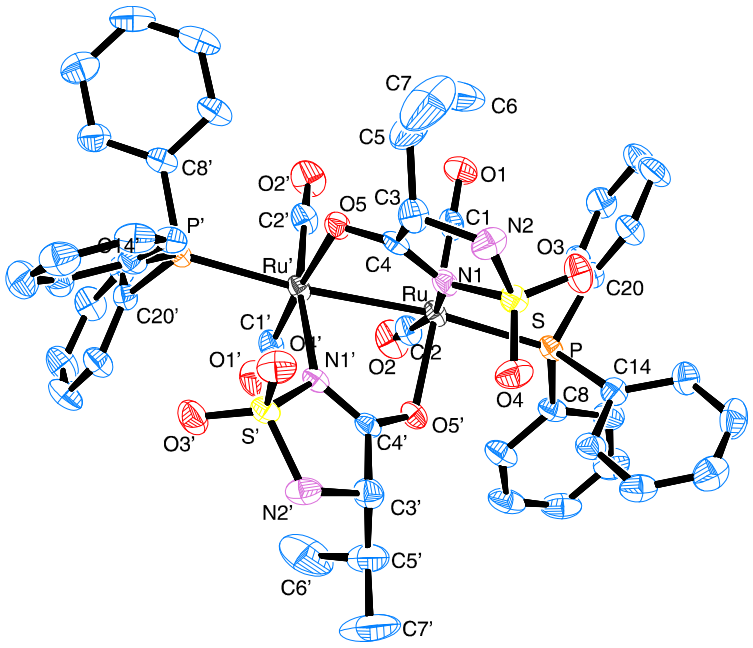


Abbildung 13. Struktur von **90** im Festkörper, ohne H-Atome; thermische Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Gestrichene Atome sind durch die Symmetrieoperation 1-x, 1-y, z generiert worden.

Tabelle 7. Ausgewählte Strukturdaten von Komplex **90**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
Ru-Ru'	2.7466(5)	C1-Ru-Ru'	93.06(9)	N1-Ru-Ru'-O5	21.19[a]
Ru-P	2.4414(7)	C1'-Ru'-Ru	93.06(9)	N1'-Ru'-Ru-O5'	21.19[a]
Ru'-P'	2.4414(7)	C2-Ru-Ru'	87.89(9)	C1-Ru-Ru'-C2'	27.51[a]
Ru-N1	2.176(2)	C2'-Ru'-Ru	87.89(9)	C1'-Ru'-Ru-C2	27.51[a]
Ru'-N1'	2.176(2)	P-Ru-Ru'	173.890(19)		
Ru-O5'	2.121(2)	P'-Ru'-Ru	173.890(19)		
Ru'-O5	2.121(2)	C1-Ru-C2	88.75(14)		
Ru-C1	1.848(3)	C1'-Ru'-C2'	88.75(14)		
Ru-C2	1.858(3)	N1-Ru-O5'	86.66(9)		
Ru'-C1'	1.848(3)	N1'-Ru'-O5	86.66(9)		
Ru'-C2'	1.858(3)				
N1-O5	2.282[a,b]				
N1'-O5'	2.282[a,b]				
C1-C2'	2.913[a,b]				
C1'-C2'	2.913[a,b]				

[a] Mit ORTEP 3 bestimmt.
[b] Nichtbindender Atomabstand.

3.4.7 Struktur von Komplex [Ru_2(μ-**55b**)$(CO)_4(PPh_3)_2$] (**96A**)

Die Kristalle wurden durch Eindampfen einer Toluol/Dichlormethan-Lösung bei 7 °C erhalten.

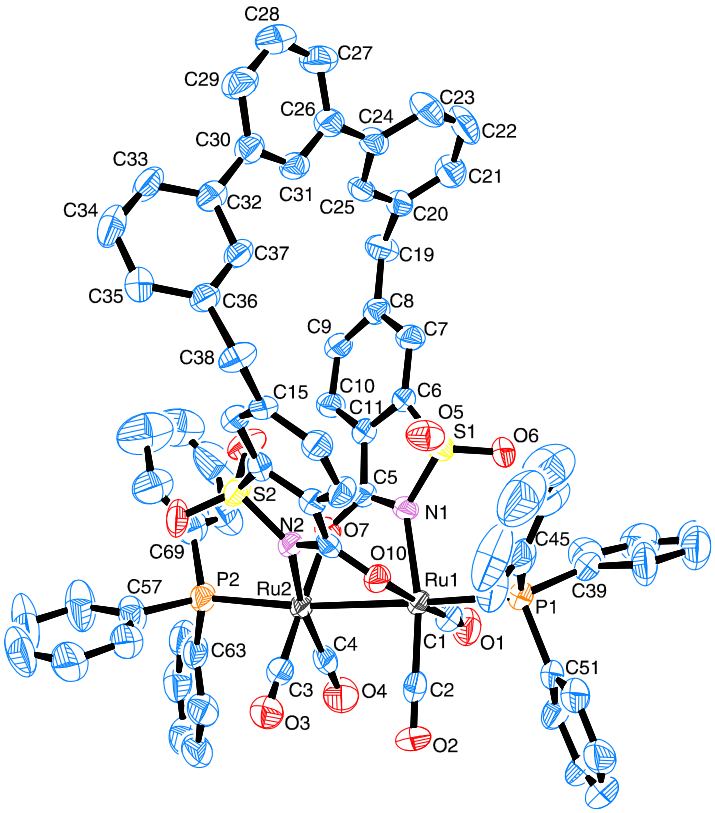


Abbildung 14. Struktur von **96A** im Festkörper, ohne H-Atome; thermische Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 8. Ausgewählte Strukturdaten von Komplex **96A**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
Ru1-Ru2	2.7497(13)	C1-Ru1-Ru2	94.3(2)	N1-Ru1-Ru2-O7	24.16(19)
Ru1-P1	2.462(2)	C2-Ru1-Ru2	88.3(2)	O10-Ru1-Ru2-N2	24.10(19)
Ru2-P2	2.464(2)	C3-Ru2-Ru1	94.2(2)	C1-Ru1-Ru2-C4	29.9(3)
Ru1-N1	2.171(5)	C4-Ru2-Ru1	88.9(2)	C2-Ru1-Ru2-C3	30.4(3)
Ru2-N2	2.174(5)	P1-Ru1-Ru2	172.06(6)		
Ru1-O10	2.122(5)	P2-Ru2-Ru1	172.14(6)		
Ru2-O7	2.107(5)	C1-Ru1-C2	86.9(3)		
Ru1-C1	1.804(8)	C3-Ru2-C4	87.3(3)		
Ru1-C2	1.866(8)	O10-Ru1-N1	85.34(19)		
Ru2-C3	1.813(9)	O7-Ru2-N2	85.38(19)		
Ru2-C4	1.847(8)				
N1-O7	2.304[a,b]				
N2-O10	2.285[a,b]				
C1-C4	3.002[a,b]				
C2-C3	2.988[a,b]				
C8-C15	7.576[a,b]				

[a] Mit ORTEP 3 bestimmt.
[b] Nichtbindender Atomabstand.

3.4.8 Struktur von Komplex $[Ru_2(CO)_2(DMSO)_4(OH)_2(SO_4)]$ (**88**)

Die Kristalle wurden durch Einkondensieren von Wasser bei Raumtemperatur in eine DMSO-Lösung von **87**/**88** erhalten. Im Kristall war pro Formeleinheit ein Molekül Wasser eingelagert.

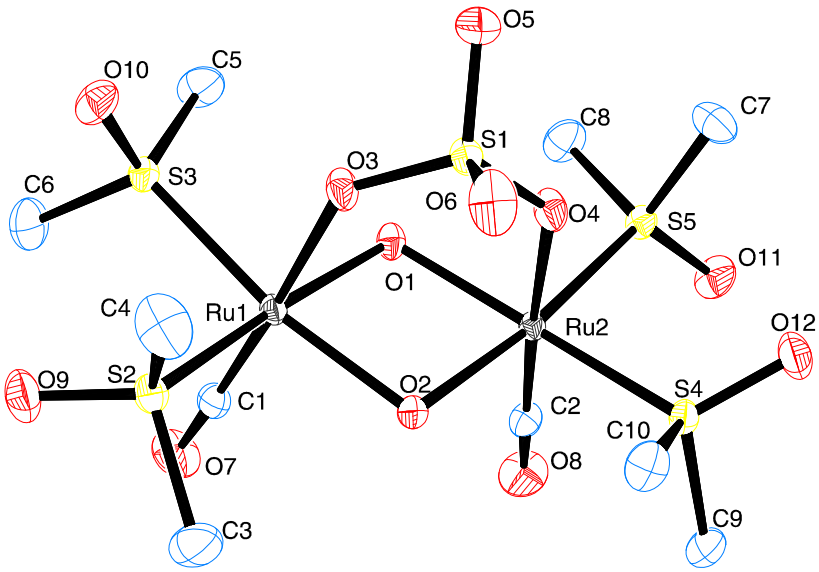


Abbildung 15. Struktur von **88** im Festkörper, ohne H_2O und H-Atome; thermische Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 9. Ausgewählte Strukturdaten von Komplex **88**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ru1-S2	2.2705(7)	Ru1-O1-Ru2	99.77(9)
Ru1-S3	2.2732(7)	Ru1-O2-Ru2	99.84(8)
Ru2-S4	2.2730(7)	O3-Ru1-C1	177.59(10)
Ru2-S5	2.2650(7)	O4-Ru2-C2	176.87(10)
Ru1-C1	1.829(3)	S2-Ru1-S3	90.71(3)
Ru2-C2	1.841(3)	S4-Ru2-S5	91.78(2)
Ru1-O1	2.0840(19)		
Ru2-O2	2.0938(18)		
Ru1-O3	2.1211(18)		
Ru2-O4	2.1039(18)		

Die Komplexe liegen alle, wie z.T. schon aufgrund der IR-Spektren vermutet, in der Sägebock-Anordnung vor, welche typisch ist für Komplexe mit der allgemeinen Summenformel $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}L^1)_2L^2_xL^3_y]$ (x+y = 0-2).[z.B. 67, 65, 109] Alle Komplexe mit identischen axialen Liganden liegen in der head-tail- oder (1,1)-Anordnung vor, Komplex **81** mit zwei unterschiedlichen axialen Liganden in der head-head- oder (0,2)-Anordnung. Die Hypothese über den Grund der besonderen *syn*-Selektivität bei der Cyclopropanierung mit diesen Ruthenium-Carbonyl-Komplexen geht davon aus, dass sich die vier äquatorialen CO-Liganden nach außen abspreizen (Schema 12). In der Tat ist dies bei der Mehrzahl der CO-Liganden zu sehen, jedoch gibt es auch einige Strukturen, in denen an jedem der beiden Ruthenium-Zentren ein Ru-Ru-C(O)-Winkel größer, der andere kleiner als 90° ist (**80**, **89A**, **90**, **96A**). Unabhängig davon ist jedoch für alle axialen Liganden die Bindung hin zu den beiden Sulfonylamid-Liganden geneigt, besonders bei Komplex **87** und auch bei **73**. Im Gegensatz zu den (1,1)-Halogenpyridonat-Komplexen[110] zeigt hier der Acetonitril-Ligand zwischen die beiden verbrückende Liganden und ist nicht wie dort, wegen der größeren sterischen Abstoßung durch das Halogenatom, zur Ligand-Carbonyl-Gruppe hin verschoben. Im Komplex **81** mit seiner (0,2)-Anordnung findet das kleine Molekül CO zwischen den beiden SO_2-Gruppen der Saccharinat-Liganden Platz. Der O*C*-Ru-Ru-Bindungswinkel ist kleiner als 180° und somit ist das axiale CO-Molekül zu den Saccharinat-Liganden geneigt; trotzdem zeigt der Carbonyl-Sauerstoff des axialen CO-Liganden von den beiden SO_2-Gruppen weg. In den head-tail-Komplexen mit zwei axialen PPh_3-Liganden sind die Sulfamoyl-Liganden wegen der räumlichen Abstoßung stärker an der Ru-Ru-Achse verdrillt. Im Komplex **87**, mit den Acesulfamat-Liganden ist trotz der kleineren axialen Acetonitril-Liganden der Torsionswinkel mit 23.8° am größten. Hier ragen aufgrund des Sechsrings des Acesulfamats die SO_2-Gruppen mehr in den axialen Koordinationsraum hinein. Nur der Komplex **96A** mit dem verbrückten Bis-saccharinat hat den größten Torsionswinkel vermutlich aufgrund der Brücke und den großen PPh_3-Liganden; er ist damit an der Ru-Ru-Bindung um 26% stärker verdreht, als der unverbrückte Komplex **80**. Auch sind durch die Terphenyl-Brücke die Atome der Verbrückungspunkte im komplexierten Bis-saccharinat-Molekül von 10.96 Å auf 7.58 Å zusammengedrückt worden. Dies entspricht einer Verkleinerung des Liganden-Ru-Liganden-Winkels (z.B. O4-Ru2-N1 **80** bzw. O10-Ru1-N1 **96A**) von ~88.9° auf ~85.3°. Auch zeigt im Festkörper

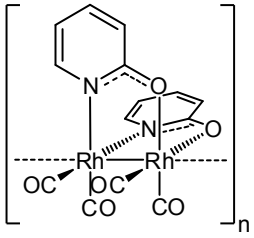
durch diese Verengung des Liganden-Abstands ein Phenylring des axial koordinierten PPh_3-Moleküls nicht mehr zwischen die beiden Liganden. Die Kavität unter der Brücke ist groß genug, damit ein Dichlormethan-Molekül Platz finden könnte.

Der Sulfahydantoinat-Komplex **90** liegt im Festkörper in seiner stabileren Form, mit den beiden nach außen gerichteten Isopropyl-Resten vor.

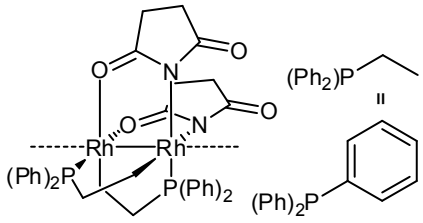
Die Ru-Ru-Einfachbindungen für die Saccharinat-verbrückten Komplexe liegen im Bereich von 2.711-2.775 Å und sind damit länger als die der $Ru^{I,I}$-Komplexe, die zweizähnige Carboxylat-[60] {$[Ru_2(CO)_{4+x}(\mu\text{-}OOC\text{-}Ph)_2]$ (x = 0, 2), 2.639 Å und 2.704 Å}, Carbamoyl-[124b] {$[Ru_2(NCCH_3)_2(CO)_4(\mu\text{-}HNC(Ph)O)_2]$, 2.688 Å}, Pyridonat-[110] (2.608-2.680 Å) oder Dimethyltriazen-Liganden[67] (2.670 Å) tragen. Dieser Effekt der Verlängerung der Metall-Metall-Bindung stellte auch *Cotton*[116] bei den Cr(II)-Cr(II)-saccharinat-Komplexen fest. Der Ruthenium-acesulfamat-2 ACN-Komplex **87** verkürzt mit seinem Sulfamoyl-Sechsring den $Ru^{I,I}$-Abstand auf 2.663 Å, und durch die Sulfahydantoinat-Brücke liegt er wieder im Bereich wie mit Saccharinat bei 2.747 Å.

3.5 Stabilität der Komplexe bezüglich (0,2)-(1,1)-Isomerisierung

Das bereits in Abschnitt 2 angesprochene Verhalten der Komplexe mit zweizähnigen Liganden, die zwei unterschiedliche Koordinationsatome (hier: N und O) besitzen, Konstitutions-Isomere zu bilden, soll hier näher erörtert werden. Bei den in der Literatur beschriebenen und auch für die Katalyse eingesetzten Ruthenium(I,I)- und auch Rhodium(II,II)-carboxylaten sowie bei den symmetrischen Triazenid-Liganden besteht aus Symmetriegründen dieses Problem nicht bzw. kann dort nicht beobachtet werden. Auch ist darüber, für die stärker chelatisierten, einkernigen Ruthenium(II)-Komplexe noch nichts berichtet worden.



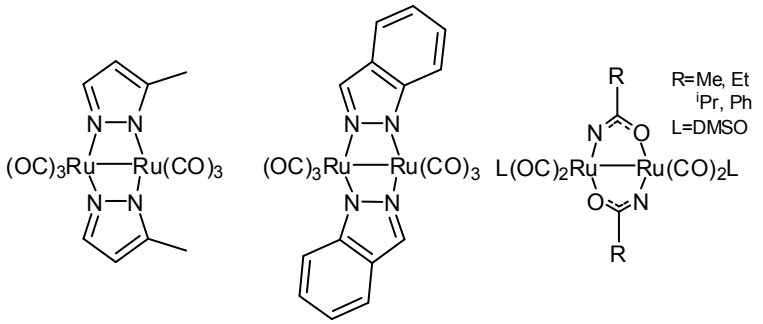
98



99

Es wurde 1989 von einem, dem Ruthenium(I,I)-2-pyridonat (vom Typ **32**) strukturverwandten Rhodium(I,I)-2-pyridonat-Komplex $[Rh(\mu\text{-Opy})(CO)_2]_2$ (**98**) berichtet, der ebenfalls in einer head-head- und einer head-tail-Topologie vorliegen kann.[125] Erstaunlicherweise liegt er im Festkörper als Polymer in der unsymmetrischen head-head-Form vor, mit intermolekularen $[Rh_2]$-$[Rh_2]$-Wechselwirkungen. In Lösung ($CDCl_3$) sah man in den NMR-Spektren bei Raumtemperatur und darunter ein 1:1-Verhältnis zweier Spezies mit derselben Signalanzahl, ab 50 °C, wegen der schnellen Umwandlung, nur noch die Mittelwertsignale. Das Schwefelanalogon $[Rh(\mu\text{-Spy})(CO)_2]_2$ hingegen liegt in Lösung sowie im Festkörper nur als head-tail-Form vor. *Esteban*[126] beschrieb diese Isomerisierung für einen Dirhodium(II,II)-Phosphan-Succinimidat-Komplex **99** in Lösung. Auch hier wandeln sich die beiden möglichen (1,1)-Komplexe mit verschiedener Kinetik in Lösung irreversibel in die (0,2)-Anordnung um. Da aber hier der symmetrische Succinimidat-Ligand nur durch die Koordination über zwei der drei möglichen Heteroatome mit den Metallen verknüpft ist, findet hier die Isomerisierung vermutlich über einen anderen Reaktionsweg statt. Die Isomerisierung kann dabei über ein „Durchrutschen“ von dem linken und mittleren zum mittleren und rechten Heteroatom stattfinden.

Für Hexacarbonyl-ruthenium(I,I)-pyrazolat-Komplexe **100** sind Beispiele von *Oro*[127] bekannt in denen beide Isomere direkt aus der Synthese hervorgehen. Die axialen CO-Liganden sind hier offensichtlich sehr stark gebunden, und erstaunlicherweise ist trotz zweier gleicher axialer Liganden auch die (0,2)-Form existent. Von einer beobachtbaren Umwandlung beider Isomere wurde nichts berichtet.



100a **100b** **101**

Süss-Fink[124b] beschrieb das Auftreten eines nur leicht verschobenen zweiten Signalsatzes beim Lösen von polymeren Carbamidat-verbrückten Ruthenium(I,I)-carbonyl-Komplexen **101** in [D_6]DMSO unter Erhitzen. Eine vollständige Umwandlung in die neue Spezies durch mehrtägiges Erhitzen auf 120 °C gelang nicht. Auch *Werle*[118] erwähnte in seiner Dissertation beim Vermessen von oligomeren Ruthenium(I,I)-5*S*-MEPY-Komplexen in [D_3]ACN das Erscheinen zweier neuer Signalsätze gleicher Intensität, nach 17 Tagen bei Raumtemperatur oder bei Erwärmung. Mit allergrößter Wahrscheinlichkeit waren diese beiden neuen Signalsätze, die des head-head-Komplexes. Aufgrund der Symmetrieaufhebung durch die Isomerisierung mit dem chiralen Liganden ergibt daher jeder für sich einen Signalsatz, siehe in dieser Arbeit Komplex **91**.

Bei der Untersuchung von Ruthenium-halogen-pyridonat-Komplexen **32** für die diastereoselektive Cyclopropanierungskatalyse begegnete auch *Schäffler*[110b] dem Problem der Isomerisierung. Da durch die Chlor- und Brom-Substituenten der head-head-Komplexe eine axiale Position sterisch abgeschirmt ist, sowie durch die freien Elektronenpaare der Halogene agostisch abgesättigt wird, war es möglich, die reversible Isomerisierung der Komplexe mit axialen ACN- und PPh_3-Liganden im Rahmen eines dynamischen NMR-Experiments in Echtzeit zu verfolgen. Auch hier lagen die Komplexe mit zwei gleichen axialen Liganden in der (1,1)-Anordnung, die mit nur einem in der (0,2)-Anordnung vor. Bei höherer Temperatur wurde aufgrund des Entropiegewinns ein axialer Ligand abgespalten,

bei tieferer Temperatur wieder angelagert. Auch konnten die verschiedenen PPh_3-Addukte sehr leicht durch Zugabe der entsprechenden Äquivalente an PPh_3 erhalten werden.

Im Gegensatz dazu stehen die in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe, die auch als Dimer ein axiales CO tragen. Hier wird die eine axiale Position nicht agostisch abgesättigt, und so ist es nicht ohne Weiteres möglich, ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zum Beispiel zwischen dem Mono- und Bis-PPh_3-Addukt im Rahmen eines NMR-Experiments zu verfolgen. Die einzige Gleichgewichtsverschiebung besteht bei PPh_3-Addukten in der Zugabe einer entsprechenden Anzahl an Äquivalenten Ligand. Die Synthese des Mono-Adduktes ist dabei schwerer, da z.B. durch lokale Überkonzentration bei der Zugabe bereits das Bis-PPh_3-Addukt entstehen kann, jedoch nicht mehr zum Mono-Addukt zurückreagiert, da das substituierte CO dem Gleichgewicht nicht mehr zur Verfügung steht. Der einzige Bis-ACN-Addukt-Komplex **73A** ist jedoch interessant, da hier aus dem Komplex, laut ^{1}H-NMR-Spektrum, ebenfalls die Spezies mit nur einem ACN-Liganden entsteht, die, ohne ein axiales CO besitzen zu können, keine temperaturabhängige Gleichgewichtsverschiebung eingeht. Möglicherweise wird die freiwerdende axiale Position, in der dann vorliegenden (0,2)-Anordnung, durch das im NMR-Lösemittel vorhandene kleinere Wassermolekül abgesättigt und so stabilisiert, was den Entropiegewinn wieder zunichte macht. Ein besonderer Komplex ist der mit Acesulfamat-Liganden, er ist existent in der gewohnten head-tail-Topologie mit zwei PPh_3-Liganden **84** und in der head-head-Anordnung mit nur einem axialen PPh_3- und einem CO-Liganden **85**, aber auch in der head-head-Anordnung ohne den axialen CO-Liganden **86**. Doch auch dieser, obwohl dem System von *Schäffler* ähnlich, zeigt nicht die erwartete, leicht sichtbare Temperaturabhängigkeit bei der, durch Erwärmen, forcierten Umwandlung von **84** in **86**. Erst durch langes Erhitzen unter leichter Zersetzung war es möglich, Spuren des Mono-Addukts in den NMR-Spektren sichtbar zu machen. Es besteht auch hier die Möglichkeit, dass die axiale Position durch H_2O besetzt ist, wie in der Elementaranalyse des glücklicherweise rein erhaltenen Komplexes zu sehen war.

Die andere Möglichkeit ist die, nur bei den Saccharinat-Komplexen explizit durchgeführte, Isomerisierung durch stufenweise Abspaltung der axialen CO-Liganden. So orientieren sich die Liganden je nach Anzahl der axialen Carbonyl-Liganden entsprechend von der (1,1)- (**70**) in die (0,2)- (**78**) und wieder in die

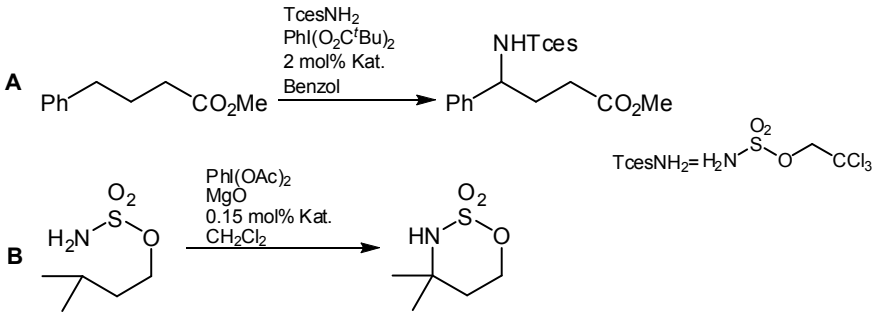
(1,1)-Anordnung **79** um. Die beiden letzten Konstitutionsisomere konnten nicht durch eine Kristallstruktur bestätigt werden, jedoch gilt die Anordnung, durch ihr weiteres chemisch/physikalisches Verhalten als sicher.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt damit stark vom Rumpfbau des Komplexes und den axial koordinierenden Liganden ab. Da jedoch immer bei Ruthenium-carbonyl-Komplexen vom Sägebock-Typ die Möglichkeit der Konstitutionsänderung besteht und nicht vorhergesagt werden kann, welche Konstitution nun während der Katalyse vorliegt, wurde der Versuch unternommen, durch Verbrückung des bereits studierten Ruthenium-Saccharinat-Komplexes (siehe Schema 23) eine größere Stabilität zu erreichen.

Davies[128] verglich in einer Cyclopropanierungsreaktion von Methyl-phenyldiazoacetat mit Styrol die beiden chiralen Prolinat-Katalysatoren [Rh_2(*S*-DOSP)$_4$] in Hexan, als unverbrückten und [Rh_2(*S*-biTISP)$_2$] in Dichlormethan, als verbrückten Komplex. Das Ziel der Studie war es, eine Zerstörung des Katalysators während der Katalyse zu verhindern, um mehr Katalysezyklen zu ermöglichen. Bei niederem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 1000 ergibt der unverbrückte Katalysator eine Ausbeute an *trans*-Cyclopropan von 98% (90% ee), der verbrückte von nur 72% (89% ee), mit einem Verhältnis von 100 000 nur noch 15% Ausbeute (11% ee) bei unverhältnismäßig langer Reaktionszeit, der verbrückte sogar gar keine Ausbeute mehr. Setzt man aber nun der Reaktion mit verbrücktem Katalysator, unter gleichen Bedingungen, ein Äquivalent Benzoesäuremethylester und 4 Å Molekularsieb zu, so erhält man wieder das Produkt in 85% Ausbeute (83% ee) nach 28 Stunden Reaktionsdauer.

In der Literatur ist ein weiteres Beispiel für die katalytische Cyclopropanierung mit verbrückten und unverbrückten Komplex-Liganden genannt. Bei der Umsetzung von, am Aromaten perfluorierten, Styrol mit Dimethyl-diazomalonat in Dichlormethan erzielte der verbrückte Komplex [Rh_2(esp)$_2$] (**24**) im Gegensatz zu Rhodium mit Trifluoracetat-, Acetat-, Triphenylacetat-Liganden (**15a**,**b**,**c**) die höchsten Ausbeuten.[76]

Als weitere Beispiele für verbesserte Katalysatoreigenschaften durch Liganden-Verbrückung werden C-H-Aminierungen, wieder durch den von *DuBois* und *Espino*[129, 49b] entwickelten [Rh_2(esp)$_2$]-Komplex genannt.



Schema 30. C-H-Aminierung mit verbrücktem Katalysator, $[Rh_2(esp)_2]$.

In Schema 30, Reaktion **A** beträgt der Umsatz für das unverbrückte Komplex-analoge $[Rh_2(piv)_4]$ unter 5%, während er mit $[Rh_2(esp)_2]$ bei 75% liegt. Bei Reaktion **B** beträgt die Ausbeute mit Pivalat-Liganden 20%, mit dem Esp-Liganden schon 92%.

Die Beispiele aus der Literatur ermunterten damit, durch die Verbrückung zu einem stabileren Liganden-Gerüst zu kommen. In den genannten Beispielen war jedoch nicht der Wechsel der koordinierenden Ligand-Atome das Problem, da es sich um Carboxylat-Gruppen handelte, sondern vielmehr die Rotation um die dieser Gruppe nachfolgenden Einfachbindung.

Es ist im Rahmen dieser Arbeit zwar gelungen, den Komplex mit verbrücktem Saccharinat-Liganden **93** zu synthetisieren. Jedoch deutet alles darauf hin, dass auch er in einer head-head- sowie head-tail-Konstitution vorliegen kann. Durch die Titration mit PPh_3 ist dennoch gezeigt worden, das eine Verbesserung eingetreten ist, die Geschwindigkeit der Isomerisierung ist im Vergleich zum unverbrückten 6-Br-Saccharinat-Liganden verlangsamt worden.

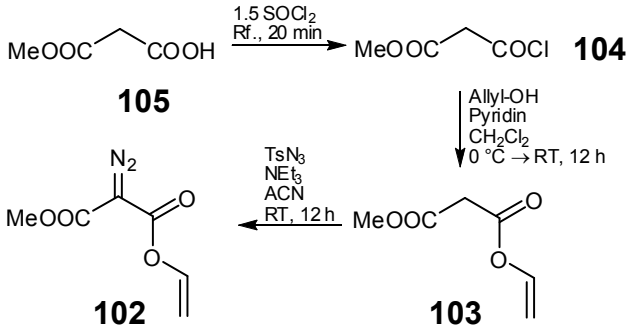
Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit wäre vielleicht eine Einschränkung der Drehung um die CH_2-Gruppe der Brücke. Durch die Dimethylierung dieser Gruppe war es erst möglich, den Bis-chelat-Komplex $[Rh_2(esp)_2]$ zu synthetisieren. Auch konnte dadurch für die einmalige Koordination des Liganden an Rhodium(II,II) die Ausbeute von 14% auf 63% gesteigert werden.[130]

3.6 Cyclopropanierungskatalysen

3.6.1 Synthese der Diazoverbindungen für die intramolekulare Cyclopropanierung

3.6.1.1 Allyl-methyl-diazomalonat (**102**)

Um Malonsäure-monomethylester (**105**) für eine Veresterung mit Allylalkohol zu aktivieren, wurde dies zunächst erfolglos, nach der Methode von *Staudinger* und *Becker*[131] versucht, die vom Kaliumsalz des Malonsäureesters in absolutem Diethylether mit Thionylchlorid als Chloridüberträger ausging. Die geänderte Durchführung (Schema 31) mit dem freien, sauren Malonester und mit Thionylchlorid in Substanz führte in 69% Ausbeute zum gewünschten Säurechlorid. Die nachfolgende Veresterung wurde mit Allylalkohol und Pyridin mittels der *Schotten-Baumann*-Methode (*Einhorn*-Variante) in 73% Ausbeute erreicht. Die Einführung der Diazogruppe erfolgte durch die Diazogruppenübertragung nach *Regitz* mit Tosylazid als Überträger und einem Äquivalent Triethylamin. Nach der chromatographischen Abtrennung des im leichten Überschuss vorhandenen Azids betrug die Ausbeute der Diazoverbindung 44%.

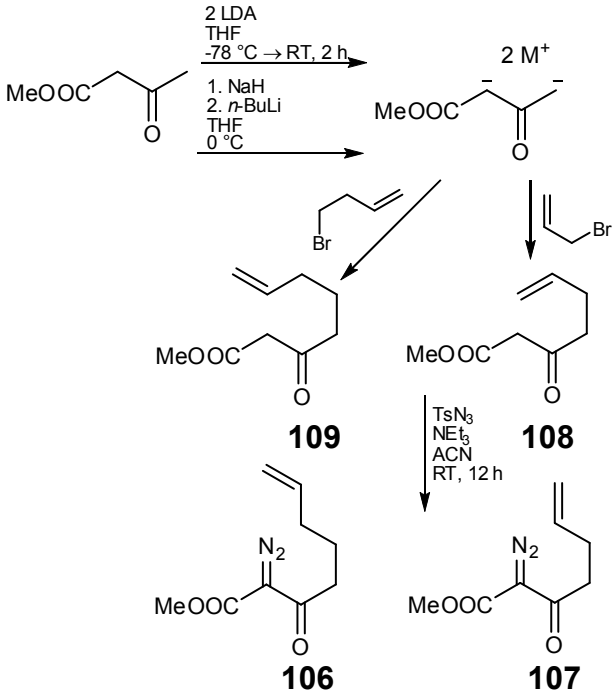


Schema 31. Synthese des gemischten Diazomalonsäureesters **102**.

3.6.1.2 Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat (**106**) und Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat (**107**)

Das Ausgangsmolekül für die Diazogruppenübertragung wurde in beiden Fällen durch zweimaliges Deprotonieren von Methyl-acetoacetat und anschließende nukleophile Substitution an 4-Brom-1-buten (44% bzw. 31% Ausbeute) oder Allylbromid (37% bzw. 52% Ausbeute) erhalten. Für die zweimalige

Deprotonierung kann die Methode von *Weinreb*[132], durch Einsatz von zwei Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid oder die Methode nach *Weiler*[133], mit je einem Äquivalent NaH und *n*-Butyllithium verwendet werden, wobei die erste Variante ein reineres Produkt lieferte. Die Diazogruppenübertragung nach *Regitz* ergab die Diazoverbindungen, nach der Reinigung über eine Kieselgelsäule, in 65% bzw. 73% Ausbeute. Die Übertragung nach *Koskinen*[134] mit K_2CO_3 als Base ergab im Fall von Methyl-3-oxooct-7-enoat (**110**) nur eine Ausbeute von 44%.

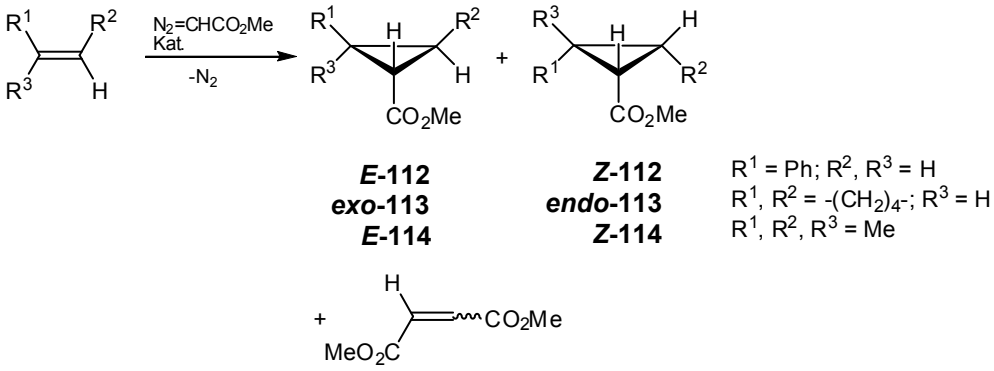


Schema 32. Synthese eines β-Keto-Octen- und heptensäureesters über ein Dianion mit anschließender Diazogruppenübertragung.

3.6.2 Intermolekulare Cyclopropanierungskatalyse

Um die Aktivität und die Selektivität der dargestellten Katalysatoren besser mit Literaturdaten vergleichen zu können, wurden bekannte Testreaktionen benutzt und deren Produkte nach ausgearbeiteten Methoden mittels GC analysiert. Als Diazokomponente wurde Methyl-diazoacetat (MDA) (**111**) ausgewählt, dadurch sind die *E*/*Z*-Verhältnisse und die ee-Werte der Cyclopropanprodukte durch das eine Methoxycarbonyl-Signal einfacher per NMR zu bestimmen. Die zugehörigen Olefine waren: Styrol, als elektronenreiches, sterisch wenig anspruchsvolles Olefin; Cyclohexen, mit größerer Abschirmung und elektronenärmer und 2-Methyl-

2-buten, welches in Verbindung mit diesem Typ von Ruthenium-Katalysatoren eine spezielle *Z*-Selektivität[65] in den Produkten hervorbringt (siehe Schema 12).



***E*-112** ***Z*-112**
***exo*-113** ***endo*-113**
***E*-114** ***Z*-114**

115, **116**

Schema 33. Intermolekulare Cyclopropanierung mit MDA und verschiedenen Olefinen.

Für die Katalyse wurde der Komplex (i. Allg. 1 mol% bzgl. [Ru_2^{2+}]-Einheit) im jeweiligen überschüssigen (10x) Alken und in Dichlormethan suspendiert. Dazu wurde, um die Bildung der Carbendimere **115**, **116** zu vermindern, langsam per Spritzenpumpe, unter allmählicher Auflösung des Komplexes, die Diazoverbindung in Dichlormethan zugegeben. Für alle Olefine wurde dieselbe Zugabegeschwindigkeit gewählt, obwohl Styrol meist schneller umgesetzt wurde. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels IR bis zum Verschwinden der Diazobande. Zum Schutz der GC-Säule wurde der Katalysator und evt. entstandene Carbenpolymere[11] (ist bei Ruthenium aber unwahrscheinlich) durch Elution über eine kurze Kieselgelsäule mit immer demselben Lösemittelvolumen weitesgehend abgetrennt. Zur Bestimmung der Ausbeute wurde der Lösung ein interner Standard zugesetzt, dessen jeweiliger Response-Faktor zuvor mit den reinen Produkten bestimmt wurde. Die Ausbeuten wurden jeweils einmal mittels NMR[118] und GC, durch vorherige Teilung der abreagierten Lösung überprüft. Die Ergebnisse waren innerhalb der präparativen und apparativen Toleranz von ~3% identisch. Zum Test der Wiederfindungsrate und zur Kontrolle auf mögliche Isomerisierung der Produkte durch den Katalysator wurde ein künstlich erzeugtes Gemisch aus Fumarat **115**, Maleat **116** sowie aus dem *E*/*Z*-Cyclopropan in bekanntem Verhältnis mit Styrol und einem Katalysator 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach der routinemäßigen Aufarbeitung und Analyse per GC betrug die Wiederfindungsrate der Cyclopropane 99% ohne *E*/*Z*-Isomerisierung, die von Fumarat 86% und von Maleat 30%. Daher wurden die Ausbeuten der Carbendimere nicht angegeben, da die Ausbeuten durch diese Art

der Aufarbeitung verfälscht wurden. Die Elution mit Diethylether statt mit Dichlormethan erhöhte zwar die Wiederfindungsrate, jedoch war damit eine Abtrennung des Katalysators nicht möglich. Die Bestimmung des Enantiomeren-überschusses für das Katalyseprodukt **112** aus MDA und Styrol erfolgte per NMR und chiralem Shift-Reagenz, nach Abtrennung störender Reste von Styrol, Standard und Carbendimeren.

Tabelle 10. Katalyse der Cyclopropanierung zwischen MDA und Alkenen.

Nr.	Katalysator (1 mol%)	Ausbeute Cyclopropan [%, rel. zu MDA **111**] (*E*/*Z* oder *exo*/*endo* Verhältnis)[a] (ee[%] *E*;*Z*)		
		von Styrol[b]	von Cyclohexen	von 2-Methyl-2-buten
1	$[Ru_2(CO)_6(\mu\text{-sac})_2]$ (**70**)	62 (50:50)	45 (52:48)	43 (12:88)
2	$[Ru_2(CO)_6(\mu\text{-sac})_2]$ (**70**)[c]	63 (51:49) (0;0)	n. d.	n. d.
3	$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ (**78**)	76 (64:36)	60 (61:39)	46 (17:83)
4	$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ (**78**)[d]	69 (66:34)	61 (73:27)	61 (21:79)
5	$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ (**78**)[c]	41 (58:42) (0;0)	n. d.	n. d.
6	$[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-sac})_2]_n$ (**79**)	54 (52:48)	26 (60:40)	n. d.
7	$[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_5]_2$ (**71**)	53 (65:35)	54 (62:38)	75 (22:78)
8	$[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_4]_n$ (**74**)	55 (29:71)	51 (36:64)	68 (7:93)
9	$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-MeO}_2\text{C-sac})_2]_2$ (**72**)	71 (69:31)	45 (66:34)	64 (28:72)
10	$[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-MeO}_2\text{C-sac})_2]_n$ (**75**)	64 (49:51)	n. d.	n. d.
11	$[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-OAc})_2]_n$ (**117**)	95 (62:38)[61]	68 (79:21)[61]	61 (14:86)[61]
		73 (60:40)	60 (77:23)	75 (12:88)
12	$[Rh_2(\mu\text{-sac})_4]$ (**118**)	65 (37:63)[e]	80 (57:43)	64 (43:57)
13	$[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_5]_2$ (**87**)	59 (58:42)	44 (63:37)	68 (19:81)
14	$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_5]_2$ (**91**)	67 (59:41) (14;17)	33 (55:45)	58 (14:86)
15	$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4]_x$ (**92**)	43 (40:60) (15;4)	n. d.	n. d.
16	$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**90**)	30 (39:61) (0;18)	n. d.	n. d.
17	$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_5]_2$ (**93**)	51 (59:41)	18 (69:31)	12 (12:88)
18	$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_4]_n$ (**94**)	26 (52:48)	n. d.	n. d.

[a] Bei allen Katalysen entstanden als Nebenprodukte auch die Carbendimere Dimethylfumarat (**115**) und -maleat (**116**).
[b] Als Nebenprodukt konnte auch meist Polystyrol (T_g = 92.9 °C) nachgewiesen werden.
[c] Zusammen mit 2 Äquiv. asym. Nitril **69**.
[d] 3 mol%.
[e] 0.07 mol%.
n. d. Ausbeutebestimmung nicht durchgeführt.

Tabelle 10 repräsentiert die Ergebnisse dieser Referenzkatalysen. In der Analyse im GC trat auch meistens bei der Katalyse mit Styrol ein Signal sehr nahe am Fumarat-Signal auf. Durch Zusammenfassen zweier Katalyseansätze und

Auftrennen über Kieselgel (reines *n*-Pentan für Styrol, dann Diethylether/*n*-Pentan = 1/8 für die Cyclopropane) konnte eine Fraktion als weißer, leicht klebriger Feststoff erhalten werden, der im GC exakt dieses Signal ergab. Laut der Ergebnisse per NMR und DSC muss es sich um kurzkettiges, amorphes Polystyrol mit einem Glaspunkt von 92.9 °C handeln. Eine Blindprobe mit reinem Styrol ergab, dass es vor der Katalyse nicht vorhanden war. Es entsteht auch durch das alleinige Rühren von Styrol in Dichlormethan und z.B. Komplex **78**.

Da für die Ruthenium-Katalysen das $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}OAc)_2]_n$ (**117**) als Vergleich herangezogen wurde (Zeile 11), wurden die erhaltenen Ausbeuten von *Werle*[61] (Synthese im 20 mmol Maßstab) angegeben und auch die selbst durchgeführten Katalysen mit nur 1 mmol MDA. Man erkennt, dass die Ausbeuten bei Styrol deutlich geringer ausfallen, bei Cyclohexen nahezu gleich und bei 2-Methyl-2-buten etwas höher liegen, während die erreichten *E*/*Z*-Selektivitäten dieselben sind.

In Zeile 3 und 4 wurde die Katalyse einmal mit 1 mol% und mit 3 mol% Katalysator ohne nennenswerte Unterschiede durchgeführt, lediglich bei 2-Methyl-2-buten war die Ausbeute etwas höher. Wird die Reaktion mit nur einem statt 10 Äquivalenten 2-Methyl-2-buten durchgeführt, so verringert sich zwar die Ausbeute auf 20% bei gleichzeitigem Ansteigen der Dimerenbildung, jedoch ist die Reaktion schon nach einem Drittel der Zeit beendet. Dies könnte auf eine Inhibierung durch Koordination des Olefins hinweisen. *Frediani*[135] beschreibt den spektroskopischen Nachweis eines solchen Ruthenium-Olefinkomplexes, der sich bei Raumtemperatur aus dem dimeren und monomeren $[Ru_2(CO)_4L^1{}_2L^2{}_x]_y$ (x+y = 3) bildet, nicht jedoch aus dem einkernigen Komplex.

Da in der Literatur[128, 136] mehrere Hinweise auf einen positiven Effekt von axial koordinierenden Zusatzreagenzien in Bezug auf Ausbeutesteigerung oder chirale Induktion zu finden sind, wurde auch die Auswirkung der Zugabe des chiralen Nitrils **69** getestet (Zeilen 2, 5). Es konnte keinerlei Effekt auf die Enantio- und Stereoselektivität beobachtet werden. Bei $[Ru_2(CO)_6(\mu\text{-}sac)_2]$ (**70**) blieb sogar das erwartete Absinken der Ausbeute aus.

Der Katalysator mit dem chiralen Liganden **58** (Zeilen 14-16) zeigt nur eine geringe chirale Induktion auf die Cyclopropanbildung. Seine Enantioselektivität liegt im Bereich von *Werle*s Ruthenium-5*S*-MEPY-Katalysator.

Für alle Katalysen gilt, dass sie mit Komplexen in der head-tail-Anordnung etwas höhere *Z*-Selektivitäten zeigen. Da die head-head-Komplexe nahezu dieselbe Selektivität haben wie der Vergleichskomplex $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}OAc)_2]_n$, bedeutet dies, dass auch sie dem Reaktionsraum dieselbe Umgebung bieten, was heißt, die Reaktion findet an dem Ruthenium-Atom statt, das beide Carbonyl-Funktionen der Liganden trägt. Eine besondere Ausnahme ist der Katalysator **74** in Zeile 8. Er zeigt in seiner polymeren Form eine stark erhöhte *Z*-Selektivität für alle Olefine, jedoch zeigt der ebenfalls mit elektronenziehender Gruppe am Liganden ausgestattete Komplex **75** diesen Effekt nicht.

Die Komplexe mit Saccharinat-Liganden, sowie der mit chiralem Sulfahydantoinat-Ligand, zeigen in der Katalyse mit Styrol Ausbeuten, die sehr nahe an die von Ruthenium-acetat heranreichen.

Die Komplexe mit verbrückten Saccharinat-Liganden (**93**, **94**), in die alle Hoffnungen gesetzt wurden, konnte leider weder in der Ausbeute noch in der Diastereoselektivität in der Katalyse mit Styrol überzeugen (Zeile 17, 18).

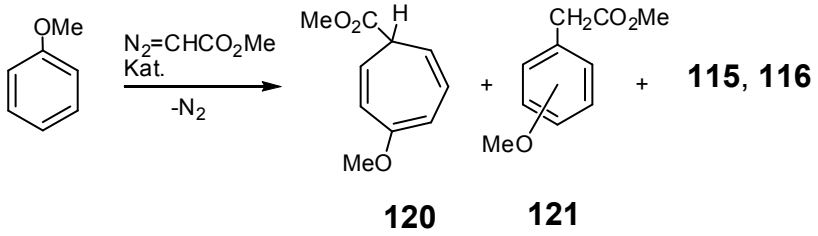
Der Rhodium-saccharinat-Katalysator **119** zeigte wie erwartet mit Styrol und Cyclohexen eine sehr hohe Aktivität, bei einer überraschend ausgeprägten *Z*-Selektivität mit Styrol (Zeile 12).

Eine Besonderheit war in der Katalyse mit Cyclohexen zu beobachten. Wurde destilliertes Cyclohexen benutzt, so verfärbte sich die Reaktionslösung braunschwarz, bei leichtem Abfall der Ausbeuten. Jedoch bei Katalysator **93** setzte sogar bei frisch destilliertem Olefin nach ~30-sekündiger Induktionsphase eine heftige Reaktion unter Schwärzung des Komplexes und Sieden des Alkens ein. Mit dem stabilisierten Cyclohexen aus der Vorratsflasche passierte hingegen nichts.

Um zu testen, ob der verbrückte Ruthenium-saccharinat-Komplex im Vergleich zur unverbrückten Version eine erhöhte Stabilität besitzt und sich so für ein Recycling eignen würde, wurde die Reaktion mit Komplex **78** und **93** in der ionischen Flüssigkeit [BMIm]PF_6 (**53**) durchgeführt. Da nun kein Dichlormethan mehr verwendet werden konnte, wurde das MDA mit einem Teil des Styrols als Lösemittel zugegeben. Die Lösung wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert und im Vakuum wieder für einen erneuten Durchgang getrocknet. Die Ausbeuten und Selektivitäten aus den Katalysen mit Styrol des ersten Durchgangs

unterschieden sich kaum von denen in Dichlormethan. Jedoch sank die Aktivität in beiden Fällen in weiteren Zyklen sehr stark, bei einer leichten Erhöhung der *Z*-Selektivität.

3.6.2.1 Katalysen mit Aromaten



Schema 34. Carbenreaktion mit Anisol.

Eine Carbenübertragung von MDA auf einen Aromaten stellt eine besondere Anforderung an den Katalysator dar. Während diese Aufgabe für den hochreaktiven Katalysator [$Rh_2(OOCCF_3)_4$] (**15b**) kein Problem darstellt[137b] (quantitativer Umsatz bei Raumtemperatur mit reinem Benzol zu 1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäuremethylester (**122**)), sind mit Ruthenium-saccharinat **78** nur Spuren des Produkts zu sehen. Mit dem elektronenreicheren und deshalb reaktiveren Anisol wurde mit [$Rh_2(OOCCF_3)_4$] als Katalysator erstaunlicherweise eine kombinierte geringere Ausbeute an **120** und **121** von 73% erreicht. Der Komplex **78** kann hier aber von der höheren Elektronendichte profitieren und erreicht bei der Katalyse in reinem Anisol mit, wegen schlechter Löslichkeit, nur 0.5 mol% Anteil, immerhin eine Gesamtausbeute an Cyclopropanierungs- (**120**) und C-H-Insertionsprodukt **121** von 16%.

Mit dem Rhodium-saccharinat-Katalysator **118** wird eine höhere Ausbeute an Cycloheptatrien als mit dem Ruthenium-verwandten Komplex **78** erreicht, jedoch liegt die Ausbeute mit Anisol bei 22% und mit Benzol bei 31%, hinter denen von [$Rh_2(OOCCF_3)_4$]. Auch ist, wie in der literaturbekannten Rhodium-Katalyse, die Ausbeute beim elektronenreicheren Anisol geringer.

3.6.2.2 Katalyse mit Methyl-diazo(phenyl)acetat (Ph-MDA)

Ein in der Literatur häufig verwendetes System für den Vergleich der Enantioselektivität der Cyclopropanierung ist die Reaktion von Ph-MDA (**123**) mit Styrol. Die Reaktion verläuft meist sehr *trans*-selektiv zum Produkt *E*-1,2-Diphenylcyclopropancarbonsäuremethylester (***E*-124**). Um die geringere Reaktivität der Ru-

thenium-Katalysatoren (verglichen mit Rhodium) auszugleichen, fanden die Katalysen bei erhöhter Temperatur im Druck-Schlenkrohr statt. Nach Abtrennen der literaturbekannten Cyclopropane mittels Kieselgelsäule wurden die Ausbeuten per ^{1}H-NMR-Spektroskopie und der ee-Wert direkt anschließend, mit einem chiralen Shift-Reagenz oder separat mittels chiraler HPLC analysiert.

Tabelle 11. Cyclopropanierung von Styrol mit Ph-MDA.

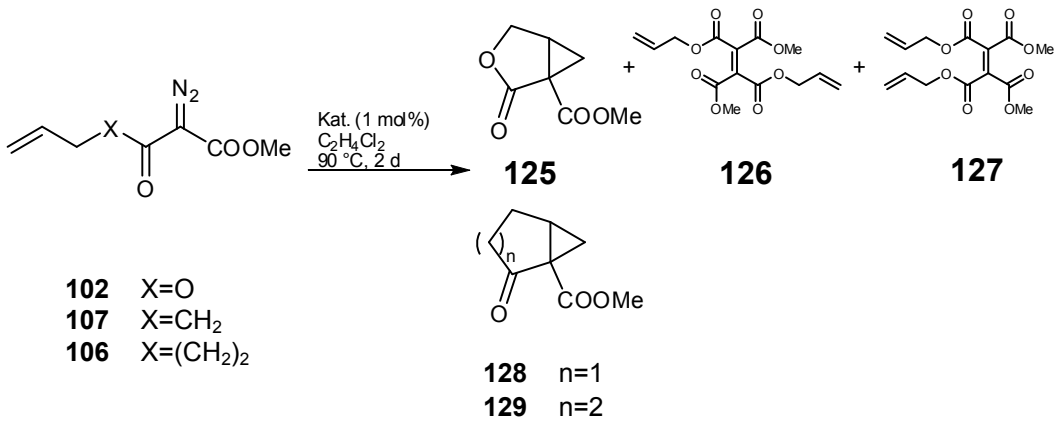
Katalysator	***E*-124**	***Z*-124**
	Ausbeute [%, rel. zu **123**] (ee[%])	
$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ (**78**)	55	
$[Ru_2(\mu\text{-}$**58**$)_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**90**)	40 (7)	12 (4)
$[Ru_2(\mu\text{-}$**58**$)_2(CO)_5]_2$ (**91**)	74 (6)	5

Wie Tabelle 11 zeigt, liegen die Ausbeuten und Diastereoselektivitäten im Bereich der Rhodium-Katalysatoren **26a**,**b**[138], nur mit dem PPh_3-haltigen Ruthenium-Katalysator **90** hat sich vom *Z*-Produkt mehr gebildet. Allerdings bei der optischen Induktion sind sie Rhodium weit unterlegen.

3.6.2.3 Katalysen mit Methyl-diazo-(trimethylsilyl)acetat (TMS-MDA)

Mit der Wahl von TMS-MDA, als weiterer Test für die Katalysatoraktivität, wurde eine sterisch abgeschirmte und elektronenärmere Diazoverbindung ausgewählt. Die Diazokomponente wurde zusammen mit Styrol und **78** für drei Tage in 1,2-Dichlorethan bei 70 °C gerührt und das Produkt nach dem vollständigen Umsatz über Kieselgel abgetrennt. Die Ausbeute von 60% bei einem *E*/*Z*-Verhältnis von 65:35 hält dem Vergleich[61, 139] mit $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-OAc})_2]_n$ (**117**) (67%, 65:35) stand, wobei hier statt 3.4 mol% nur 1 mol% eingesetzt wurde.

3.6.3 Intramolekulare Cyclopropanierung



Schema 35. Intramolekulare Cyclopropanierung.

Durch die z.T. außergewöhnlich guten Ergebnisse von *Grohmann*[140] bei der intramolekularen C-H-Insertion von α-Diazoacetamiden mit dem Ruthenium-saccharinat-Komplex **78**, welcher sogar dem Rhodiumacetat überlegen war, wurde mit diesem Katalysator ebenfalls intramolekulare Cyclopropanierungen durchgeführt.

3.6.3.1 Katalysen mit Allyl-methyl-diazomalonat (**102**)

Hier wurde ein ungesättigter Diazomalonsäureester als Substrat gewählt, dessen intramolekulares Cyclopropanierungsprodukt das bicyclische Lacton **125** ist. Durch die beiden Carboxyfunktionen gehört er auch zu den weniger reaktiven Verbindungen, weswegen die hohe Reaktionstemperatur von 90 °C[141] in 1,2-Dichlorethan mit Katalysator **78** gewählt wurde. Nach der chromatographischen Aufreinigung konnte der Bicyclus in nur 5% Ausbeute erhalten werden. *Koskinen*[141] erreichte mit einem [Cu(OTf)L]-Katalysator (L = Ligand vom Typ **23**) bei 65 °C in 6 Stunden den Bicyclus **125** in 72% Ausbeute.

Die ebenfalls entstandenen formalen Carbendimere konnten mittels präparativer HPLC voneinander getrennt werden. Dem Dimer, welches aus *n*-Pentan in farblosen Nadeln ausfällt, wurde, wegen der leichteren Kristallisation, die *E*-Struktur **126** zugewiesen, dem anderen, nur als Öl erhältlichen, die *Z*-Konfiguration **127**. Die Nebenprodukte sind insofern interessant, da in der Literatur nur symmetrisch substituierte Malonsäureesterdimere zu finden sind.

In einem zweiten Ansatz wurde mit dem chiralen Komplex **91** noch die Enantioselektivität des Katalysators bei dieser Reaktion getestet. Die Ausbeute

wurde mittels NMR bestimmt, der ee-Wert durch chirale HPLC. Bei dieser Reaktion konnte der Bicyclus in 11% Ausbeute, bei einer nur geringen optischen Induktion von 8% erhalten werden.

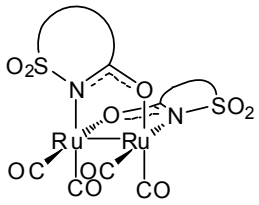
3.6.3.2 Katalysen mit Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat (**106**) und Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat (**107**)

Mit der Diazo-Komponente **107** entsteht unter denselben Bedingungen wie in 3.6.3.1 das Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivat **128**. Durch den Austausch der Allyl-substituierten Esterfunktion im Substrat **102** mit einer Carbonylmethylen-Funktion in Verbindung **107**, erhöht sich mit dem Katalysator **78** die Ausbeute an Cyclopropan auf 62%. Die höhere Ausbeute wird vermutlich dadurch erreicht, dass hier, im Gegensatz zum Allylester **102**, die s-*cis*-Konformation des Esters nicht in die elektronisch ungünstigere s-*trans*-Konformation des Lactons **125** geändert werden muss. *Nakada*[142] erhielt mit [Cu(OTf)] und einem Liganden vom Typ **22** bei 50 °C über 14 Stunden den Bicyclus **128** in 68% Ausbeute, *Sieburth*[143b] mit $[Rh_2(OAc)_4]$ bei Raumtemperatur in 98% Ausbeute und *Kirmse*[144] in 88% Ausbeute durch Photolyse.

Bei der homologen Diazoverbindung **106**, mit der durch die Cyclopropanierung das Bicyclo[4.1.0]heptan-Derivat **129** entsteht, bricht jedoch die Ausbeute wieder auf 12% ein. *Kirmse* erreichte hier durch photolytische Zersetzung eine Ausbeute von 83%.

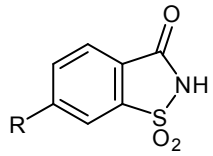
4 ZUSAMMENFASSUNG

In den vergangenen drei Jahrzehnten waren zweikernige Rhodium(II,II)-Komplexe für die Zersetzung von Diazoverbindungen und nachfolgende Carbentransferreaktionen die Katalysatoren der Wahl. Als kostengünstige Alternative haben *Maas* und Mitarbeiter jüngst Tetracarbonyl-diruthenium(I,I)-Komplexe, wie den polymeren Komplex $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}OAc)_2]_n$ eingeführt, der isoelektronisch zu den oft benutzten Tetracarboxylat-dirhodium(II,II)-Komplexen, wie $[Rh_2(OAc)_4]$, ist. Eine spezielle Eigenschaft dieser Ruthenium-Katalysatoren ist ihre hohe *Z*-Selektivität bei Cyclopropanierungen von trisubstituierten Alkenen mit Diazoacetaten.

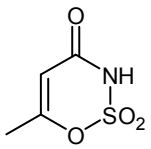


42

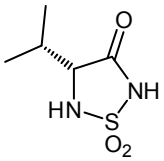
Diese Arbeit handelt von der Synthese und der Strukturbestimmung, der noch unbekannten Komplexe mit der Struktur $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}L^1)_2L^2]$ (**42**), in der L^1 ein zweizähniger, den Di-Ruthenium-Kern verbrückender *N*-Sulfonyl-carboxamido-Ligand ist und L^2 ein neutraler Ligand wie CO oder PPh_3, der die axialen Positionen jedes Metallzentrums im zweikernigen Komplex besetzt. Da die verbrückenden Carboxamido-Liganden unsymmetrisch sind, kann der Komplex in



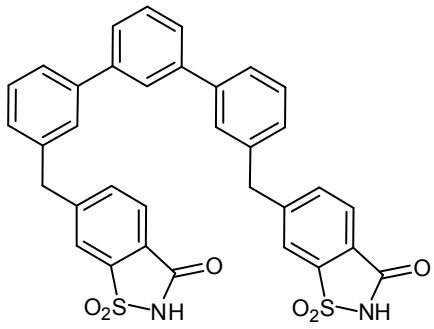
46 R=H
46a R=Br
46g R=COOMe



47a



58



55b

zwei Konstitutionsisomeren, dem head-head- (0,2) oder dem head-tail-Isomer (1,1), vorliegen. Während das head-head-Isomer spiegelsymmetrisch ist und in einer achiralen *meso*-Form vorliegt, hat das head-tail-Isomer eine C_2-Symmetrie mit Gerüstchiralität und liegt deshalb als Enantiomerenpaar vor.

Die in dieser Arbeit verwendeten zyklischen *N*-Sulfonyl-carboxamido-Liganden sind die konjugierten Basen von Saccharin (**46**), 6-Bromsaccharin (**46a**), Methyl-saccharin-6-carboxylat (**46g**), Acesulfam (**47a**), einem chiralen Sulfahydantoin (**58**) und dem *m*-Terphenyl-verbrückten Bis-saccharin (**55b**).

Die Verbindung **55b** wurde in dieser Arbeit erstmals synthetisiert, modifizierte Synthesen wurden für **46g** und **58** verwendet. Ausgehend von diesen Liganden-Vorstufen und Dodecacarbonyl-triruthenium(0) ($[Ru_3(CO)_{12}]$) wurden, die in Abbildung 16 gezeigten, zweikernigen Diruthenium(I,I)-Komplexe und einige andere, sowie der Dirhodium(II,II)-tetrasaccharinat-Komplex (**118**) erzeugt. Die Festkörperstrukturen der Komplexe **70** und **90** und anderer wurden durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt.

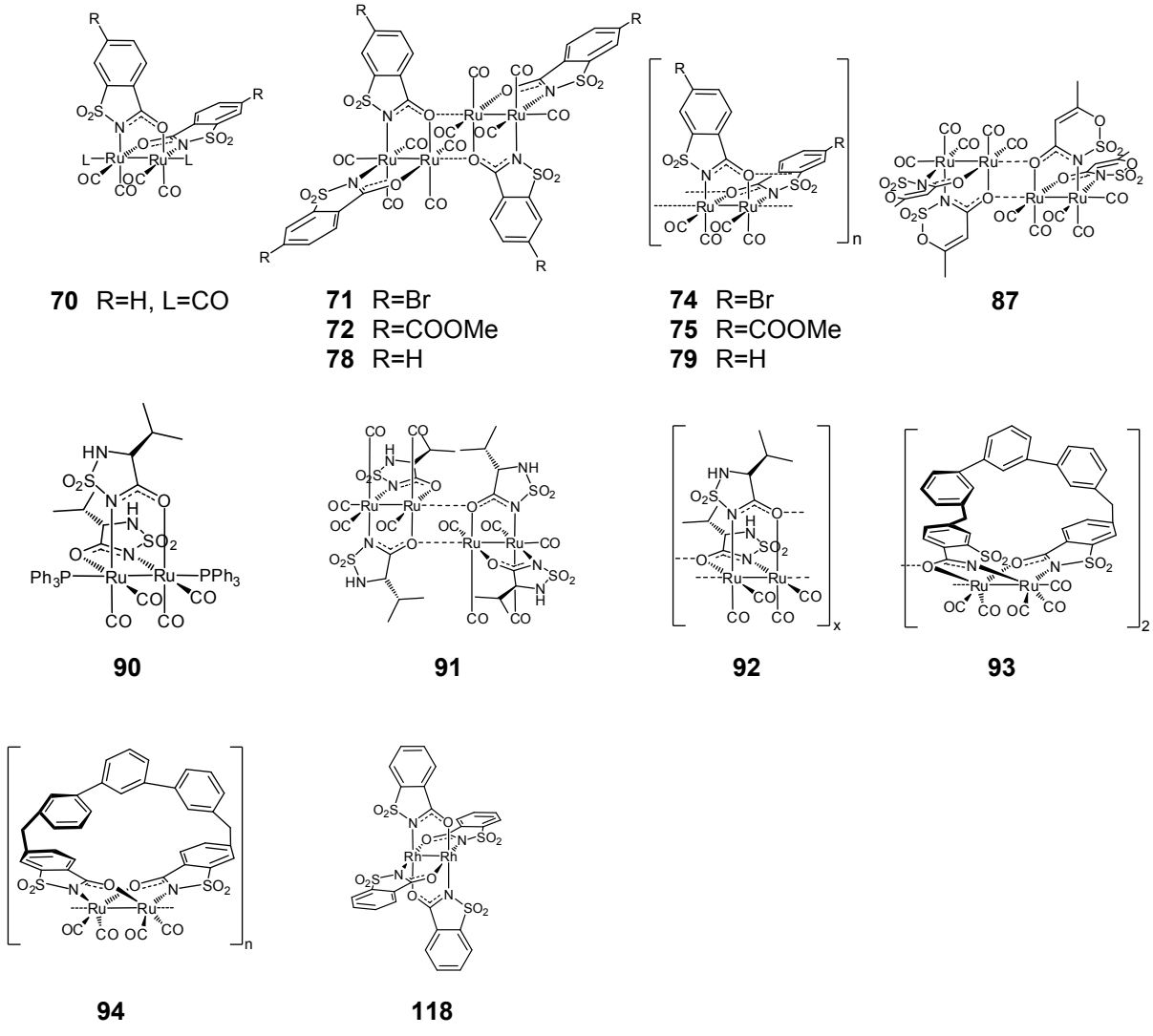


Abbildung 16. Dargestellte Komplexe, die für die Katalyse verwendet wurden.

Wie die Strukturen der verschiedenen, in Abbildung 16 gezeigten Komplexe vermuten lassen, hängt ihre Konstitution (0,2- vs. 1,1-Komplexe) von der Natur der axialen Liganden (axial = in der Richtung der Ru-Ru-Achse) ab. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren konnte, mittels temperaturabhängiger ^{1}H-NMR-Spektroskopie jedoch nicht beobachtet werden. In Komplex **93** scheint die Verbrückung der beiden Saccharinat-Einheiten die Isomerisierungsgeschwindigkeit, gemäß Titrationsexperimente mit PPh_3, ein wenig zu verlangsamen.

Die Komplexe, die in Abbildung 16 gezeigt sind, wurden als Katalysatoren in der Cyclopropanierung mit den drei Standardalkenen (Styrol, Cyclohexen, 2-Methyl-2-buten) und Methyl-diazoacetat getestet; der Komplex $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}OAc)_2]_n$ (**117**) wurde zum Vergleich mit einbezogen.

Ähnlich den vorhergehenden Ergebnissen mit zweikernigen Diruthenium(I,I)-tetracarbonyl-Komplexen, die unsymmetrische, verbrückende Liganden tragen und mit Komplex **117** wird die höchste Ausbeute mit den neuen Diruthenium-Katalysatoren bei der Cyclopropanierung von Styrol, die geringste für Cyclohexen (Abbildung 17) erhalten. Die Diastereoselektivität der Cyclopropanbildung ist im Fall von Styrol und Cyclohexen unspektakulär, aber die hohe *Z*-Selektivität im Fall vom trisubstituierten Olefin 2-Methyl-2-buten stimmt mit den Ergebnissen überein, die mit anderen strukturgleichen Diruthenium(I,I)-Katalysatoren erhalten wurden. Auf der anderen Seite zeigt der Rhodium-Katalysator $[Rh_2(\mu\text{-}sac)_4]$ (**118**) die erwartete hohe Aktivität, und überraschenderweise führt er zu einer *Z*-selektiven Cyclopropanierung von Styrol (63%). Werden alle drei Alkene berücksichtigt, so ist Komplex **74** derjenige mit der höchsten *Z*- oder *endo*-Selektivität bei der Cyclopropanierung mit Methyl-diazoacetat.

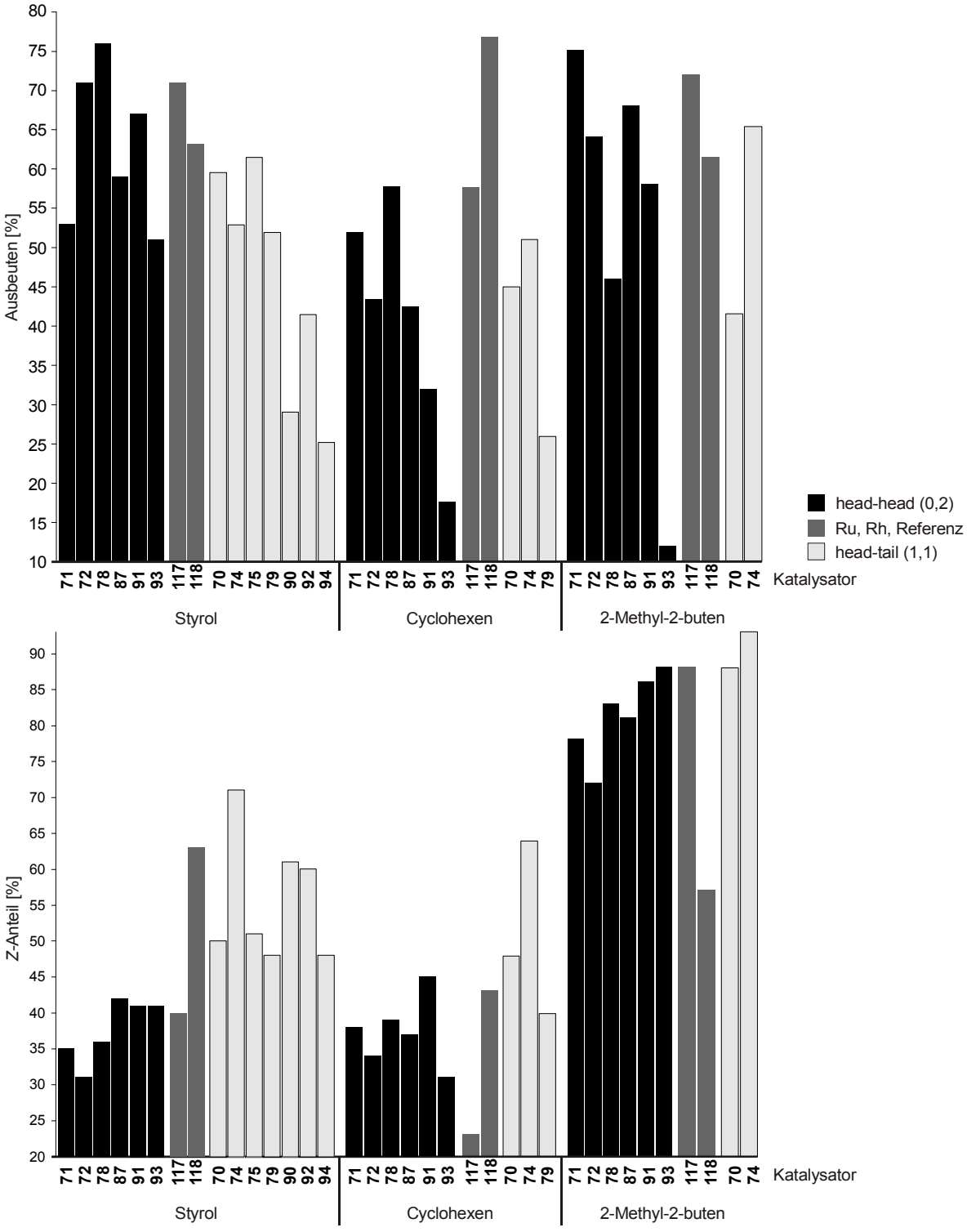


Abbildung 17. Die Diagramme zeigen die Ausbeuten und Selektivitäten der Cyclopropanierungen der drei Alkene mit Methyl-diazoacetat, die mit den neuen Diruthenium-Komplexen (Strukturen, siehe Abbildung 16) katalysiert wurden.

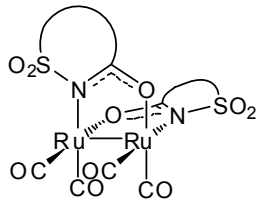
Die geringeren *Z*-Diastereoselektivitäten, die mit den head-head-Komplexen erhalten wurden ähneln jenen, mit $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}OAc)_2]_n$ als Katalysator und weisen auf eine ähnliche chemische Umgebung der Reaktionszentren im postulierten intermediären Metall-carben-Komplex hin. Entsprechend denen von *Doyle* vorgeschlagenen, mechanistischen Vorstellungen besetzt der Carbenrest der

Diazoverbindung die axiale Position eines Metallzentrums des zweikernigen Komplexes. In den head-head- oder (0,2)-Komplexen wird es wahrscheinlich am sterisch weniger abgeschirmten, O,O-substituierten Ruthenium-Atom koordiniert sein. Wegen dem Fehlen des sterischen Einflusses auf dieser Seite des Carboxamid-Liganden ist der Einfluss auf die Diastereoselektivität der Cyclopropanierung gering. Hingegen besitzt der head-tail- oder (1,1)-Komplex eine N-SO_2-Funktion an jedem der beiden Ruthenium-Zentren, und so besetzt die SO_2-Gruppe einen Quadranten des Reaktionsraumes im Katalysator, was ihn für das angreifende Olefin sterisch weniger verfügbar macht. Dieser Umstand spiegelt sich in der erhöhten *Z*- oder *endo*-Selektivität der Cyclopropanierung von Styrol und Cyclohexen wider; wenn auch die sterische Abschirmung nur eines Quadranten und möglicherweise auch die relativ kleine Größe der SO_2-Gruppe nicht ausreicht einen hohen Grad an Diastereoselektivität zu erreichen.
Ermutigt durch die guten Resultate mit den intramolekularen, carbenoiden C,H-Insertions-Reaktionen mit α-Diazoacetamiden und 2-Diazo-3-oxo-carboxamiden und dem Komplex $[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ als Katalysator (sac = Saccharinat) (*M. Grohmann*, Dissertation, Ulm 2007), wurden einige intramolekulare Cyclopropanierungsreaktionen ebenfalls kurz getestet. Mit Komplex **78** als Katalysator waren die Ausbeuten der bicyclischen Cyclopropane, die aus Allyl-methyl-diazomalonat und ungesättigten α-Diazo-β-ketoestern erhalten wurden nur gering bis moderat.

Ausblick: Da die Gerüststabilität der hier untersuchten zweikernigen Ruthenium(I,I)-Komplexe begrenzt ist, ist es vielleicht möglich, durch die mono-Koordination eines axialen Liganden an ein Rutheniumzentrum, unter Berücksichtigung der beiden unsymmetrischen, verbrückenden Liganden, entweder die head-head- oder die head-tail-Konstitution zu stabilisieren. In Verbindung mit einem übertragenen, sterisch anspruchsvollen Carbenrests, kann die Fixierung einer Konstitution (speziell die head-tail-Konstitution) letztendlich zu einer deutlich höheren Diastereoselektivität (und natürlich Enantioselektivität, bei Anwesenheit eines chiralen Elements an der reagierenden Metall-carben-Spezies), als in den bisher untersuchten Fällen, führen.

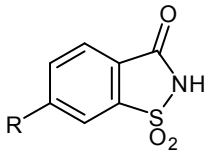
5 SUMMARY

In the past three decades, dinuclear rhodium(II,II) complexes have been the catalysts of choice for the decomposition of diazo compounds and subsequent carbene transfer reactions. As a less costly alternative, *Maas* and coworkers have recently introduced tetracarbonyl-diruthenium(I,I) complexes, such as the polymeric complex $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}OAc)_2]_n$, which is isoelectronic with the frequently used tetracarboxylato-dirhodium(II,II) complexes, e.g. $[Rh_2(OAc)_4]$. A particular feature of these ruthenium catalysts is provided by the highly *Z*-selective cyclopropanation of trisubstituted alkenes with diazoacetates.

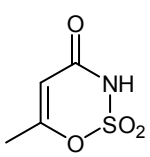


42

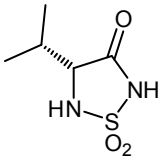
This thesis deals with the synthesis and structure determination of so far unknown complexes with the composition $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}L^1)_2L^2]$ (**42**), where L^1 is a bidentate cyclic *N*-sulfonyl-carboxamido ligand, bridging the diruthenium core, and L^2 is a neutral ligand such as CO and PPh_3, occupying the axial position at each metal center of the dinuclear complex. Since the bridging carboxamido ligands are not symmetrical, two constitutional isomers of the complex are possible, a head-head (or 0,2) and a head-tail (or 1,1) isomer. While the head-head isomer has a mirror symmetry and therefore constitutes the achiral *meso* form, the head-tail isomer has C_2 symmetry and framework chirality which gives rise to a pair of enantiomers.



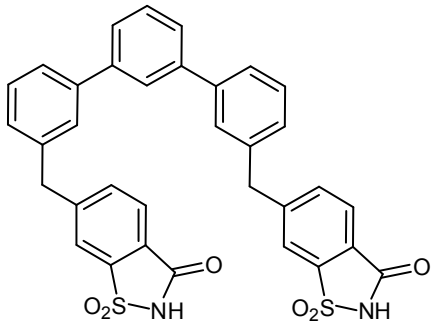
46 R=H
46a R=Br
46g R=COOMe



47a



58



55b

The cyclic *N*-sulfonyl-carboxamido ligands used in this study are the conjugate bases of saccharin (**46**), 6-bromosaccharin (**46a**), methyl saccharin-6-carboxylate (**46g**), acesulfam (**47a**), chiral sulfahydantoin (**58**) and of the *m*-terphenyl bridged bis(saccharin) (**55b**).

Compound **55b** was synthesized for the first time during this work, modified syntheses were utilized for **46g** and **58**. Starting from these ligand precursors and dodecacarbonyl triruthenium(0) ($[Ru_3(CO)_{12}]$), the dinuclear diruthenium(I,I) complexes shown in Figure 16, as well as some others, and the tetrasaccharinato-dirhodium(II,II) complex (**118**) were prepared. The solid-state structure of complexes **70** and **90** and others was established by single-crystal X-ray

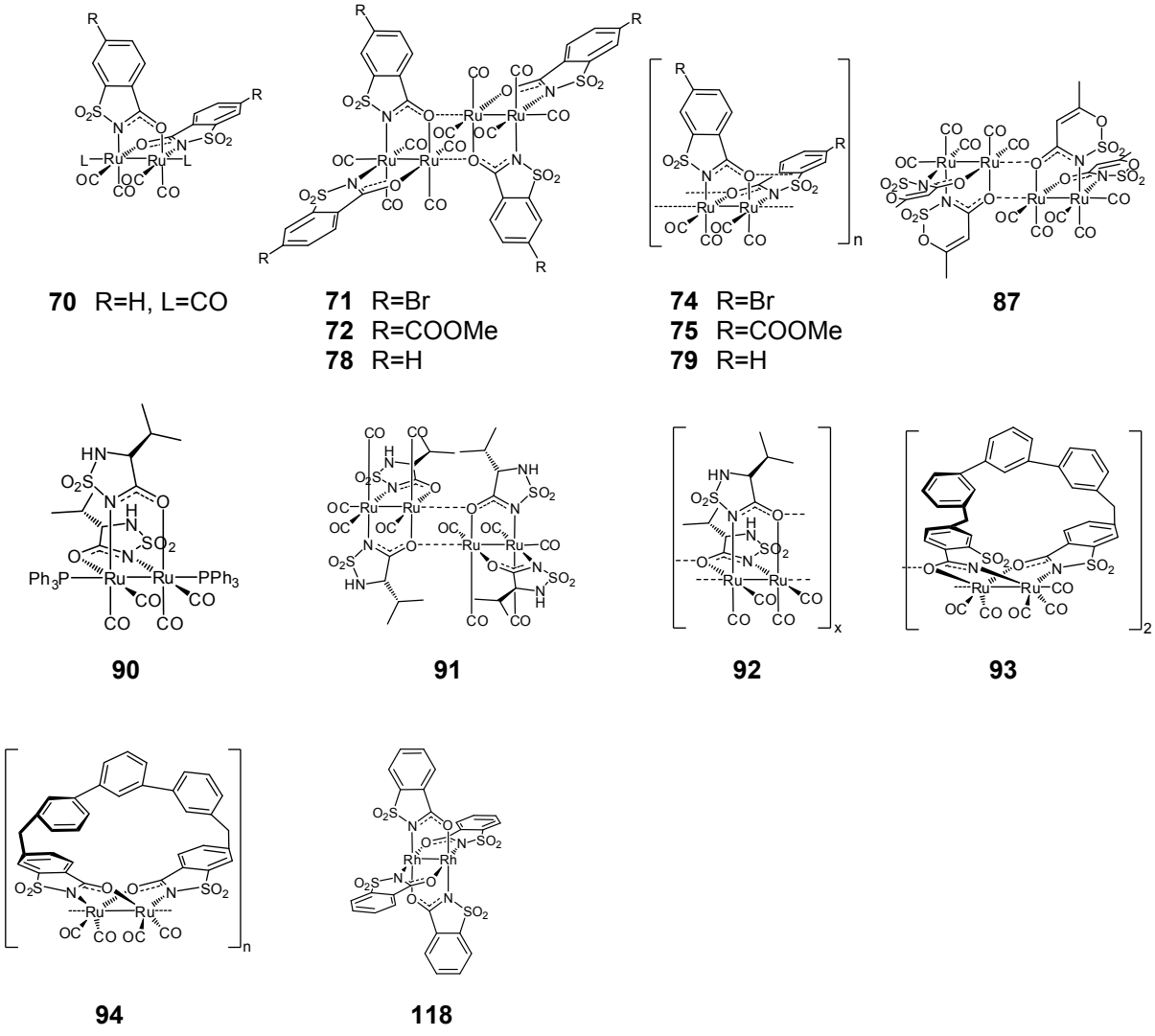


Figure 16. Synthesized complexes which were used in catalysis.

diffraction analysis.

As the structures of the various complexes shown in Figure 16 suggest, their constitution (0,2 vs. 1,1 complexes) depends on the nature of the axial ligand (axial = in the direction of the Ru-Ru axis). However, a dynamic equilibrium between the two isomers could not by observed by temperature-dependent ^{1}H NMR spectroscopy. In complex **93**, the bridging of the two saccharinate units seems to slow down the rate of isomerization only to a small extent, according to a titration experiment with PPh_3.

The complexes shown in Figure 16 were tested as catalysts for the cyclopropanation of three standard alkenes (styrene, cyclohexene, 2-methyl-2-butene) with methyl diazoacetate; the complex $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}OAc)_2]_n$ (**117**) was included for comparison.

Similar to preceding results with dinuclear diruthenium(I,I)-tetracarbonyl complexes bearing unsymmetrical bridging ligands and with complex **117**, the best yields with the new diruthenium complexes as catalysts were obtained in cyclopropanation of styrene, the lowest ones for cyclohexene (Figure 17). The diastereoselectivity of cyclopropane formation is unspectacular in the case of styrene and cyclohexene, but the high *Z*-preference in the case of the trisubstituted olefin 2-methyl-2-butene matches the results obtained with other structurally similar diruthenium(I,I) catalysts. On the other hand, the rhodium catalyst $[Rh_2(\mu\text{-}sac)_4]$ (**118**) displays the expected high activity and surprisingly induces *Z*-selective cyclopropanation of styrene (63%). When all three alkenes are considered, complex **74** is the one that induces the highest *Z* (or *endo*) selectivity in the cyclopropanation with methyl diazoacetate.

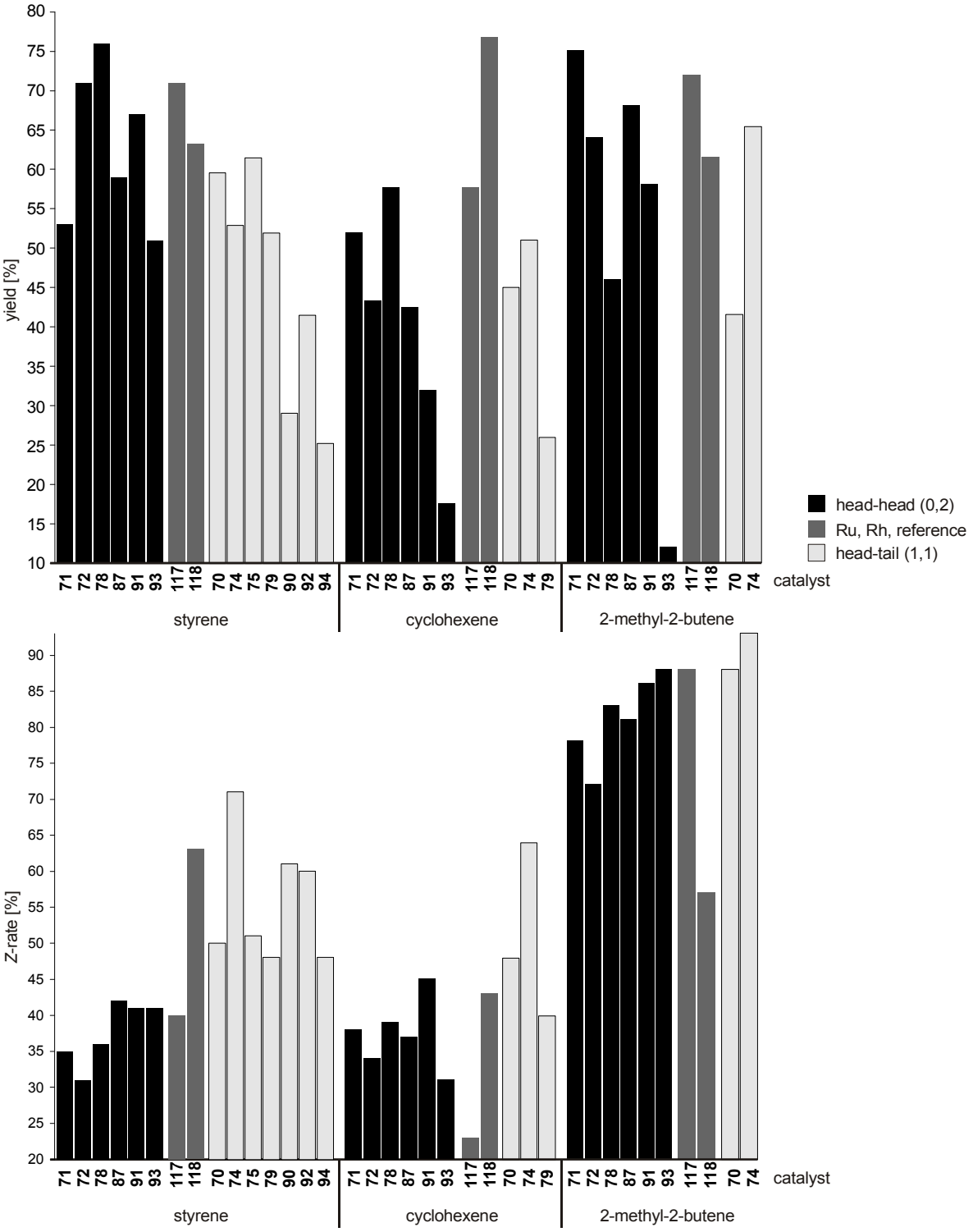


Figure 17. Diagrams showing the yields and selectivities of cyclopropanation of three alkenes with methyl diazoacetate catalyzed by novel diruthenium complexes (see Figure 16 for structures).

The lower *Z*-diastereoselectivities obtained with the head-head complexes, resembling those obtained with $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-}OAc)_2]_n$ as catalyst, point to a similar chemical environment of the reaction centre in the postulated intermediary metal-carbene complex. According to the mechanistic scenario proposed by *Doyle*, the carbene moiety of the diazo compound occupies the axial position at one of the

metal centers of the dinuclear complex. In the head-head (or (0,2)) complexes, it will likely coordinate at the sterically less shielded O,O-substituted ruthenium atom. Because of the absence of significant steric demand at this side of the carboxamido ligands, their effect on the diastereoselectivity of the cyclopropanation will be low. In contrast, the head-tail (or (1,1)) complexes have a N-SO_2 substitution at the two ruthenium centers, and the SO_2 group occupies one quadrant of the catalyst's "reaction face", rendering it sterically less accessible for the approaching olefin. This situation is reflected by the enhanced *Z*- or *endo*-selectivity in the cyclopropanation of styrene and cyclohexene, although the steric shielding of only one quadrant and perhaps also the relatively small size of the SO_2 group is clearly not sufficient to generate a high level of diastereoselectivity.
Encouraged by the excellent results in intramolecular carbenoid C,H insertion reactions of α-diazoacetamides and 2-diazo-3-oxo-carboxamides with the complex $[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ as catalyst (sac = saccharinato) (*M. Grohmann*, doctoral thesis, Ulm 2007), some intramolecular cyclopropanation reactions were also briefly investigated. With complex **78** as catalyst, the yields of bicyclic cyclopropanes obtained from allyl methyl diazomalonate and unsaturated α-diazo-β-ketoesters were only low to moderate.

Outlook: Since the framework stability of the dinuclear ruthenium(I,I) complexes investigated in this study is limited, it may be possible to stabilize either the head-head or the head-tail constitution with respect to the two unsymmetrical bridging ligands by an appropriate mono-coordinate axial ligand at one of the ruthenium centers. In combination with a sterically demanding carbene moiety to be transferred, the fixation of one constitution (in particular the head-tail constitution) may finally lead to a more distinct diastereoselectivity (and of course, enantionselectivity in the presence of an element of chirality in the reacting metal-carbene species) than in all cases studied so far.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Alle Synthesen wurden mit destillativ gereinigten Lösemitteln durchgeführt. Bei Verwendung von absoluten Lösemitteln wurde zusätzlich unter Argon 4.6 und sekurierten Schlenkglasgeräten mit der Standardschlenktechnik gearbeitet, außer bei den Cyclopropanierungskatalysen. Die verwendeten absoluten Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.[145] Die Temperaturangaben sind die des Heizmediums. Keine Temperaturangabe bedeutet Raumtemperatur.

Spritzenfilter	*Pall*, GHP, 0.45 μm; *Machery-Nagel*, CHROMAFIL PET-45/15 MS, 0.45 μm.
Dünnschicht-chromatographie	*Merck*, Kieselgel 60 F254; *Machery-Nagel*, Alugram SIL G/UV254.
Kieselgel	*Machery-Nagel*, Kieselgel 60, 0.063-0.2 μm.
Aluminiumoxid	*Merck*, Aluminiumoxid 90 aktiv neutral.
Waagen	Laborwaage: *A&D*, HF-400 (1 mg); Feinwaage: *sartorius*, Genius ME215S (0.01 mg).
Kugelrohrdestillation	*Büchi*, GKR 50.
Spritzenpumpe	*Ratzel Scientific*, Bioblock A-99.
UV-Reaktionen	Strahlungsquelle: *Osram*, Krypton 60 W, Farbtemperatur: 2000 K, 20 cm Abstand zum Duranglaskolben.
Schmelzpunkt	*Büchi*, B-540.
Lobar	*Merck Hitachi*, 655A (UV-Detektor); *Merck Hitachi*, L-6200 (Pumpe).
HPLC	*Varian*, ProStar 210 (bei Raumtemperatur); *Varian*, PDA 330, Software *Varian* Star Chromatography Workstation 5.5.
GC	*Varian*, GC-CP 3800, FID, Software *Varian* Saturn GCMS Workstation 5.41.
Elementaranalyse	*elementar*, Vario EL; *elementar*, vario Micro CUBE, Software vario Micro Software V 1.5.1.
Drehwinkel	*Perkin-Elmer*, Polarimeter 241, (Küvette, 1 dm, 1 mL), Lösungen wurden jeweils frisch hergestellt.

IR	*Bruker*, Vector 22 FT-IR, He-Ne-Laser, Software *Bruker*, Opus NT 2.06.
DSC; TGA	*Perkin Elmer*, DSC 7 (Heizrate 10 °C/min, extrapoliert auf 0 °C/min), Messwert von 2. heat; *Mettler-Toledo*, TGA/SDTA 851.
MS	MALDI-TOF: *Bruker*, Daltonics REFLEX III (Matrix Dithranol); CI+: *Finnigan-MAT*, SSQ-7000 (Reaktandgas Methan, 100 eV); ESI+: *Micromass*, ZMD (Hilfsreagenz: Ameisensäure); FAB: *Finnigan-MAT*, MAT-90 (Matrix 3-Nitrobenzylalkohol).
NMR	^{1}H: *Bruker*, Avance DRX 400 (400.13 MHz); *Bruker*, Avance AMX 500 (500.14 MHz); ^{13}C: *Bruker*, Avance DRX 400 (100.61 MHz); *Bruker*, Avance AMX 500 (125.77 MHz); ^{31}P: *Bruker*, Avance DRX 400 (161.98 MHz), Software TopSpin 1.3 bzw. 2.1, XWIN-NMR 2.6; Spektrenauswertung 1D WINNMR 6.1.0.0, Mnova v5.1.1.
Kristallstrukturanalyse	*Stoe*, IPDS (Imaging-Plate Diffraktometer), Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Strukturermittlung mit SHELX-97[146], Strukturdarstellung mit ORTEP 3v2[147].

Für die Intensitäten der IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach. Die Probenform war (KBr) KBr-Pressling, (NaCl) Substanzfilm mit und ohne Lösemittel zwischen NaCl-Platten.

Die Massewerte sind die intensitätsstärksten Signale aus den Clustern im MS-Spektrum.

Die NMR-Spektrenaufnahme erfolgte standardmäßig bei 295 K und 400 MHz. In den ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-Spektren wurde jeweils auf das nicht/teil- bzw. deuterierte Lösemittelsignal kalibriert: $CDCl_3$ (*euriso-top*) δ = 7.26 bzw. 77.0 ppm, CD_2Cl_2 (*Aldrich*) 5.31 bzw. 53.7 ppm, $C_2D_2Cl_4$ (*euriso-top*) 5.98 bzw. 73.7 ppm, [D_8]THF (*Deutero GmbH*) 1.72 bzw. 25.2 ppm, CD_3OD (*Aldrich*) 3.31 bzw. 49.0 ppm, [D_6]DMSO (*euriso-top*) (auch in Gemischen mit $CDCl_3$) 2.50 bzw. 39.5 ppm,

CD_3CN (*Aldrich*) 1.94 bzw. 1.3 ppm, [D_6]Aceton (CIL) 2.05 bzw. 29.8 ppm. Im ^{31}P-NMR-Spektrum wurde auf den externen Standard 85%ige H_3PO_4 (0 ppm) kalibriert. Die Kopplungskonstante *J* ist als Absolutwert angegeben, Spinmultiplizitäten werden abgekürzt mit s (Singulett), br s (verbreitertes Singulett), d (Dublett), t (Triplett), vt (virtuelles Triplett), q (Quartett), m (Multiplett). Die Spektrenauswertung erfolgte nach 1. Ordnung.

Nach Literaturvorschrift wurden selbst dargestellt bzw. kommerziell erworben:

(3a*R*,8b*R*)-3,3a,4,8b-Tetrahydro-1*H*-inden[1,2-*c*]isothiazol-2,2-dioxid (**62**).[103]

1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (*ABCR*).

1,2-Benzisothiazol-3(2*H*)-on (**63**) (*TCI*).

1,3-Diiodbenzol (**130**) (*ABCR*).

1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat (**53**)[148].

2-Methyl-2-buten (redestilliert) (*Aldrich*).

3-Methylphenylboronsäure (**131**)[149] (*ChemPur*).

4-Brombuten, Allylbromid (**132**) (*Merck*).

4-Bromtoluol (**133**) (*Fluka*).

Acetatodicarbonylruthenium(I)-Polymer (**117**)[150a].

Benzylbromid (**54**) (*Merck*).

Bis(pinakol)diboran (**51**) (*fluorochem*, *ChemPur*).

Chlorsulfonylisocyanat (*Merck*).

cis-2-Aminoindanol (ee 98.4%) (**61**) (*ABCR*).

Dimethylfumarat (**115**) (*Fluka*).

Dimethylmaleat (**116**) (*Lancaster*).

Dimethylmalonat (*Merck*).

Dodecacarbonyl-triruthenium(0) (**77**)[150] (*ABCR*).

$Eu(hfc)_3$ Tris-[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-D-camphorato]europium(III) (**134**) (*Aldrich*).

Kalium-acesulfamat (**47**) (*ABCR*).

L-Methylvalinat • HCl (*Merck*).

Methyl-diazoacetat (**111**)[151].

Methyl-diazo(phenyl)acetat (**123**) (war im Institut vorhanden, (IR, NMR)[152]).

Methyl-diazo(trimethylsilyl)acetat (**135**)[153].

Methyl-lactat (**66**) (*Merck*).

Monomethyl-malonat (**105**) (analog[154]).

Naphthalin (*Merck Suchardt*).

Natriummetaperiodat (**56**) (*Merck*).

$PdCl_2$ (*AppliChem*, *Heraeus*).

$PdCl_2(dppf) \bullet CH_2Cl_2$ (*ChemPur*, [155]), bzw. $PdCl_2(dppf) \bullet CHCl_3$[155] (**52**).

Petrolether (40-65 °C) (*VWR International*).

Rhodium(II)acetat-Dimer, wasserfrei (**97**) (*Acros Organics*).

Rutheniumtrichlorid $\bullet$ x H_2O (40-43% Ru) (*Strem Chemicals, Inc.*).

Saccharin (**46**) (*Acros Organics*).

Styrol (stabilisiert) (*Merck*).

Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (**57**)[156].

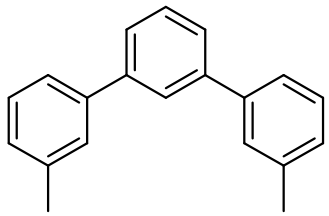
Tosylazid (**136**)[157].

Triphenylphosphan (**137**) (*Merck*).

Alle hier nicht aufgelisteten Chemikalien waren im Institut vorhanden. Lösemittel wurden von *VWR International* bezogen.

6.1 Synthese der Liganden-Vorstufen

6.1.1 3,3''-Dimethyl-1,1':3',1''-terphenyl (**48**)



48

Methode 1

1,3-Diiodbenzol (**130**) (2.0 g, 6.1 mmol) wurde zusammen mit 3-Methylphenylboronsäure (**131**) (1.8 g, 13.3 mmol) in 1,4-Dioxan (10 mL) gelöst. Nach Zugabe von Na_2CO_3-Lösung (2 M, 15 mL) und $Pd(PPh_3)_4$ (210 mg, 182 μmol) wurde im Druck-Schlenkrohr bei 90 °C über Nacht gerührt. Nach Abziehen des organischen Lösemittels wurde 2x mit 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 mL HCl (2 M) und 10 mL Wasser extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösemittels wurde in Petrolether über Kieselgel (140 g) aufgereinigt (R_F = 0.37, SiO_2, *n*-Pentan). Man erhielt ein klares viskoses Öl (1.4 g, 5.4 mmol, 88%). *Die im ^{1}H-NMR-Spektrum erkennbare Verunreinigung muss für die weitere Umsetzung nicht zwingend entfernt werden.*
Die Struktur wurde bestätigt anhand des Vergleichs mit Lit. [85].

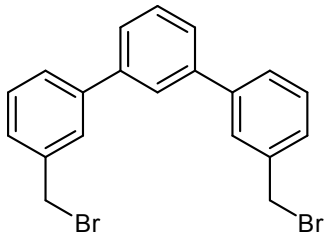
IR (NaCl): ν = 3030 m, 2919 m, 1600, m, 1584 m, 1475 m, 1168 w, 1093 w, 1039 w, 881 m, 774 vs, 747 m, 701 s cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.44 (s, 6 H, C*H*$_3$), 7.20 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.36 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.45-7.52 (m, 5 H, C*H*$_{ar.}$), 7.56-7.58 (m, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.79 (s, 1 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 21.5, 124.3, 126.0, 126.1, 128.0, 128.1, 128.7, 129.0, 138.3, 141.2, 141.8 ppm.
MS (CI+): *m*/*z* (%) = 259 (100) $[M + H]^+$.
CHN ber. für $C_{20}H_{18}$ (258.4 g/mol): C 92.98%, H 7.02%; gef.: C 93.17%, H 7.02%.

Methode 2

$Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$ (63 mg, 61 μmol) wurde mit 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazoliumchlorid (83 mg, 242 μmol) und Cs_2CO_3 (4.9 g, 15.2 mmol) in absolutem 1,4-Dioxan (10 mL) 30 Minuten bei 90 °C gerührt. Bei Raumtemperatur wurden anschließend 1,3-Diiodbenzol (2.0 g, 6.1 mmol) und 3-Methylphenyl-boronsäure (1.7 g, 12.1 mmol) zugegeben und 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Es wurde über eine Kieselgelsäule (100 g) mit Petrolether aufgereinigt. Man erhielt 1.3 g (5.0 mmol, 81%) eines klaren viskosen Öls.

NMR: siehe Methode 1.

6.1.2 3,3''-Di(brommethyl)-1,1':3',1''-terphenyl (**48a**)



48a

Terphenyl **48** (2.0 g, 7.6 mmol) wurde zusammen mit NBS (3.0 g, 16.9 mmol) in Dichlormethan (50 mL) bei Raumtemperatur 4 Tage lang bestrahlt. Nach Extraktion mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung (10 mL) und 2x mit Wasser (je 10 mL) wurde die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das, nach Entfernen des Lösemittels entstandene, Öl in Diethylether (2 mL) und Petrolether (10 mL) gerührt. Nach dem Trocknen (5 Stunden, 22 °C/0.001 mbar) erhielt man ein farbloses Feststoffgemisch aus **48a** (1.5 g, 3.5 mmol, 46%) (R_F = 0.51, SiO_2, Diethylether/Cyclohexan = 1/8) und 3,3''-Bis(dibrommethyl)-1,1':3',1''-terphenyl (0.16 g, 0.3 mmol), welches so weiter umgesetzt wurde.
Die Konstitution von **48a** wurde durch Literaturvergleich mit [85] bestätigt.

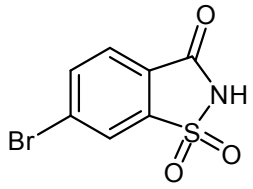
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.59 (s, 4 H, CH_2Br), 7.41-7.47 (m, 4 H, C$H_{ar.}$), 7.57-7.63 (m, 5 H, C$H_{ar.}$), 7.67 (s, 2 H, C$H_{ar.}$), 7.78 (s, 1 H, C$H_{ar.}$) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 33.4, 126.0, 126.4, 127.3, 127.9, 128.0, 129.3, 138.3, 141.2, 141.6 ppm.
MS (CI+): *m*/*z* (%) = 417 (99) $[M + H]^+$, 335 (100) $[M - Br]^+$, 257 (4) $[M + H - 2Br]^+$.

3,3''-Bis(dibrommethyl)-1,1':3',1''-terphenyl (**48b**)
Terphenyl (**48**) (1 Äquiv., 200 mg, 775 µmol) wurde zunächst zusammen mit NBS (1 Äquiv.) in Benzol/Wasser (1/2) (3.8 mL/mmol) bei Raumtemperatur 4 Tage lang bestrahlt. In 3 Portionen wurden insgesamt 3.8 Äquiv. NBS zusätzlich zugegeben. Nach Extraktion mit Wasser (6.5 mL/mmol) wurde die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das, nach Entfernen des Lösemittels entstandene gelbe Öl in Diethylether (2.5 mL/mmol) gerührt. Der weiße Feststoff wurde aus Chloroform und Petrolether bei -30 °C umkristallisiert.

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ = 6.74 (s, 2 H, C*H*Br_2), 7.47-7.50 (m, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.60-7.64 (m, 7 H, C*H*$_{ar.}$), 7.78 (s, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.82 (s, 2 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 40.8, 125.3, 125.6, 126.1, 126.7, 128.7, 129.2, 129.5, 140.9, 141.5, 142.5 ppm.

6.1.3 6-Bromsaccharin (**46a**)



46a

Die Durchführung ist gleich wie in Lit. [87], jedoch ohne die Zwischenstufen speziell aufzureinigen. Die Produkte der Stufen wurden durch den Vergleich mit Lit. [87] bestätigt.

2-Chlorsulfonyl-4-bromtoluol: klares Öl.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.71 (s, 3 H, C*H*$_3$), 7.29 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.14 (s, 1 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.7, 119.8, 131.0, 134.8, 136.8, 138.0, 143.8 (*C*=O) ppm.

2-Aminosulfonyl-4-bromtoluol (**50**): weißer Feststoff.

^{1}H-NMR (CD_3OD): δ = 2.60 (s, 3 H, C*H*$_3$), 7.26 (d, ^{3}*J* = 8.1 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.58 (dd, ^{3}*J* = 8.1 Hz, ^{4}*J* = 2.0 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.14 (d, ^{4}*J* = 2.0 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR (CD_3OD): δ = 19.8, 120.1, 131.2, 135.2, 135.9, 136.9, 144.7 (*C*=O) ppm.

6-Bromsaccharin (**46a**)

Das Produkt wurde aus Ethanol/Wasser (1/1) unter Rückfluss umkristallisiert (Fällen durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur) und über Nacht bei 22 °C/0.05 mbar getrocknet. Man erhielt farblose lange Nadeln, die Ausbeute, bezogen auf 4-Bromtoluol (**133**) über alle 3 Stufen, betrug 22%.

Smp.: 227 - 228 °C (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3407 m, 3096 m, 2659 w, 1737 vs (C=O), 1705 vs (C=O), 1594 s, 1344 s, 1331 s, 1268 m, 1248 m, 1177 s, 1143 m, 1123 m, 1076 m, 886 m, 854 m, 595 m, 520 m cm^{-1}.

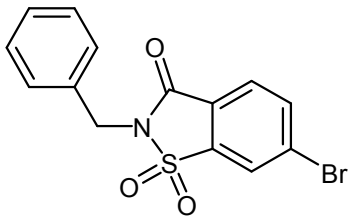
^{1}H-NMR ($CDCl_3$/[D_6]DMSO = 9/1): δ = 7.73 (d, ^{3}*J* = 8.1 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.87 (dd, ^{3}*J* = 8.1 Hz, ^{4}*J* = 1.5 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.96 (d, ^{4}*J* = 1.5 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.50 (br s, 1 H, N*H*) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/[D_6]DMSO = 9/1): δ = 123.5, 125.9, 126.5, 129.1, 136.9, 140.7, 159.5 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m*/*z* (%) = 264 (100) $[M + H]^+$, 262 (94) $[M + H]^+$.

CHN ber. für $C_7H_4BrNO_3S$ (262.1 g/mol): C 32.08%, H 1.54%, N 5.34%; gef.: C 32.19%, H 1.55%, N 5.32%.

6.1.4 *N*-Benzyl-6-bromsaccharin (**46b**)



46b

Die Durchführung wurde in Anlehnung an Lit. [92] durchgeführt.

6-Bromsaccharin (**46a**) (420 mg, 1.6 mmol) wurde in absolutem DMF (10 mL) gelöst. Nach langsamer Zugabe von NaH (80%) (53 mg, 1.8 mmol) wurde bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Nach Zugabe von Benzylbromid (**54**) (220 µL, 1.9 mmol) wurde zunächst 2 Tage bei Raumtemperatur, anschließend 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von Wasser (5 mL) wurde mit Ethylacetat (3x 15 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit 1 M Salzsäure (5 mL), gesättigter $NaHCO_3$-Lösung (5 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Rühren in Petrolether (10 mL) erhielt man 470 mg eines weißen Feststoffs (1.3 mmol, 84%) (R_F = 0.5, SiO_2, Ethylacetat/Cyclohexan = 1/5).

Smp.: 160 - 162 °C (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3470 w, 3091 w, 1746 vs (C=O), 1587 m, 1454 m, 1392 m, 1334 vs, 1319 s, 1278 s, 1241 s, 1169 s, 1076 m, 1043 m, 947 m, 846 m, 747 m, 698 m, 669 m, 592 m, 522 m cm^{-1}.

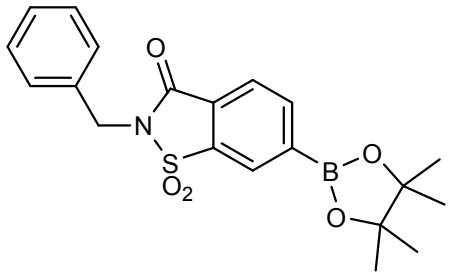
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.89 (s, 2 H, C$H_{2,Bn}$), 7.30-7.38 (m, 3 H, CH_{Bn}), 7.49 (d, J = 7.1 Hz, 2 H, CH_{Bn}), 7.88 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 7.93 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 8.05 (d, ^4J = 1.5 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 42.9, 124.2, 126.0, 126.4, 128.3, 128.68, 128.71, 129.8, 134.1, 137.6, 139.1, 158.1 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m*/*z* (%) = 354 (100) $[M + H]^+$, 352 (90) $[M + H]^+$, 289 (18) $[M - SO_2]^+$.

CHN ber. für $C_{14}H_{10}BrNO_3S$ (352.2 g/mol): C 47.74%, H 2.86%, N 3.98%; gef.: C 47.72%, H 2.87%, N 3.93%.

6.1.5 2-(*N*-Benzylsaccharin-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**46c**)



46c

Das geschützte Brom-substituierte Saccharin **46b** (1.0 g, 2.8 mmol) wurde zusammen mit pinB-Bpin (**51**) (940 mg, 3.7 mmol) in absolutem 1,4-Dioxan (30 mL) gelöst. Nach Zugabe von KOAc (1.1 g, 11.0 mmol) und Entgasen wurde $PdCl_2(dppf) \bullet CH_2Cl_2$ (**52**) (70 mg, 86 μmol) zugegeben und im Druck-Schlenkrohr bei 90 °C über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde in Ethylacetat aufgenommen und mit Ethylacetat über eine kurze Kieselgelsäule eluiert. Nach dem 10-minütigen Rühren unter Rückfluss in Petrolether wurde der Feststoff bei Raumtemperatur abgetrennt. Nach einstündigem Trocknen bei 22 °C/0.001 mbar erhielt man 814 mg (2.0 mmol, 73%) von **46c** als hellbeiges Pulver (R_F = 0, SiO_2, Ethylacetat/Cyclohexan = 1/5), pinB-Bpin (R_F = 0.5, SiO_2, Diethylether/Petrolether = 1/5 (Iodkammer)).

Smp.: 169.9 - 170.3 °C (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3440 w, 2978 w, 1732 vs (C=O), 1400 m, 1364 s, 1339 vs, 1276 m, 1239 m, 1189 s, 1146 m, 1134 m, 1091 m, 966 w, 864 w, 845 m, 703 m, 691 m, 593 m, 525 m cm^{-1}.

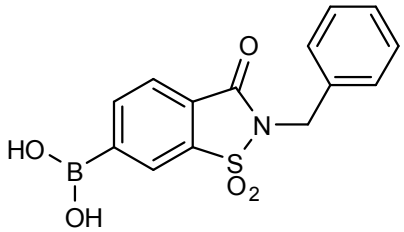
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.37 (s, 12 H, C$H_{3,pin}$), 4.90 (s, 2 H, C$H_{2,Bn}$), 7.30-7.38 (m, 3 H, CH_{Bn}), 7.51 (d, *J* = 6.6 Hz, 2 H, CH_{Bn}), 8.01 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 8.21 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 8.34 (s, 1 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 24.9, 42.7, 85.1, 124.2, 126.9, 128.2, 128.7, 128.8, 129.0, 134.5, 137.1, 140.4, 159.0 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m*/*z* (%) = 400 (100) $[M + H]^+$.

CHN ber. für $C_{20}H_{22}BNO_5S$ (399.3 g/mol): C 60.16%, H 5.55%, N 3.51%; gef.: C 60.02%, H 5.39%, N 3.42%.

6.1.6 *N*-Benzylsaccharin-6-yl-boronsäure (**46d**)



46d

Zunächst wurde Natriummetaperiodat (**56**) (805 mg, 3.8 mmol) und der Boronsäurepinakolester **46c** (500 mg, 1.3 mmol) bis zur vollständigen Auflösung in Aceton/Wasser (3/1) (30 mL) gerührt. Anschließend wurde 2 M HCl (0.4 mL) zugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Aceton gewaschen und eingeengt. Es wurde Wasser hinzugegeben und das Aceton im offenen Kolben über Nacht abdampfen gelassen. Die entstandenen farblosen Nadeln wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 22 °C/0.001 mbar 1 Stunde getrocknet. Die Ausbeute betrug 380 mg (1.20 mmol, 96%).

Smp.: 180 - 181 °C (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3553 s, 3358 s, 3078 w, 2915 w, 1743 vs (C=O), 1605 w, 1580 w, 1499 w, 1487 w, 1453 m, 1427 s, 1350 s, 1320 vs, 1285 vs, 1180 s, 1154 s, 1126 m, 1061 m, 958 m, 907 w, 857 w, 846 w, 827 w, 790 m, 730 m, 688 s, 599 m, 513 m cm^{-1}.

Je nach Wassergehalt des Lösemittels beobachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum einen zweiten Signalsatz (Trimer).

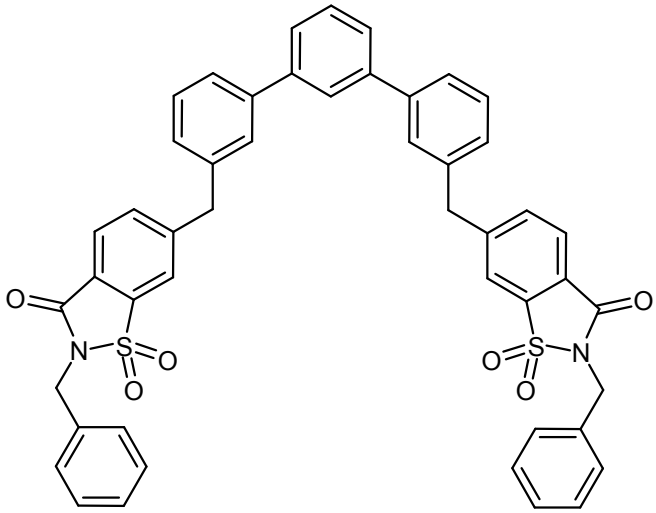
^{1}H-NMR (CD_3OD): δ = 4.88 (s, 2 H, C$H_{2,Bn}$), 7.26-7.35 (m, 3 H, CH_{Bn}), 7.45 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH_{Bn}), 8.01 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 8.23 (d, *J* = 4.1 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 8.29 (s, 1 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR (CD_3OD): δ = 43.3, 125.0, 126.7, 129.0, 129.1, 129.4, 129.6, 136.5, 138.5, 140.9, 160.6 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m*/*z* (%) = 274 (100) [M - $B(OH)_2$ + 2 H]$^+$, 184 (17) [M - $B(OH)_2$ - Bn + 2 H]$^+$.

CHN ber. für $C_{14}H_{12}BNO_5S$ (317.1 g/mol): C 53.02%, H 3.81%, N 4.42%; gef.: C 52.99%, H 3.82%, N 4.40%.

6.1.7 3,3''-Di(*N*-benzyl-saccharin-6-yl-methyl)-1,1':3',1''-terphenyl (**55a**)



55a

Methode 1

Der Saccharin-boronsäurepinakolester **46c** (500 mg, 1.3 mmol), das Di(brom-methyl)-terphenyl **48a** (248 mg, 0.6 mmol) und Cs_2CO_3 (856 mg, 2.6 mmol) wurden zusammen in THF (35 mL) und Wasser (4 mL) suspendiert. Nach Entgasen wurde $PdCl_2(dppf) \bullet CHCl_3$ (**52**) (76 mg, 89 μmol) zugegeben und im Druck-Schlenkrohr bei 80 °C über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der schwarze Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser (40 mL), das bis zum Erreichen der Phasentrennung mit 2 M HCl angesäuert wurde, einmal extrahiert. Anschließend wurde mit Wasser (2x je 40 mL) neutral gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Man erhielt 530 mg eines braunen Öls. Nach Eluieren mit Ethylacetat über eine kurze SiO_2-Säule erhielt man 430 mg eines gelben Öls. Das Öl wurde mit Dichlormethan auf 3.5 g SiO_2 aufgezogen und über 140 g SiO_2 mit Cyclohexan/Ethylacetat (4/1) chromatographisch getrennt (R_F = 0.21, SiO_2, Ethylacetat/Cyclohexan = 1/5). Man erhielt 232 mg (48%) eines weißen Feststoffs.

Smp.: 138 - 144 °C (5 °C/min) (aus THF/^{i}Pr$_2$O (1/1) auskristallisiert).

IR (KBr): ν = 3433 m, 3032 w, 2933 w, 1732 vs (C=O), 1600 m, 1482 w, 1433 w, 1338 s, 1261 s, 1171 s, 1055 w, 1028 w, 948 w, 851 w, 787 m, 723 m, 698 m, 595 m, 518 m cm^{-1}.

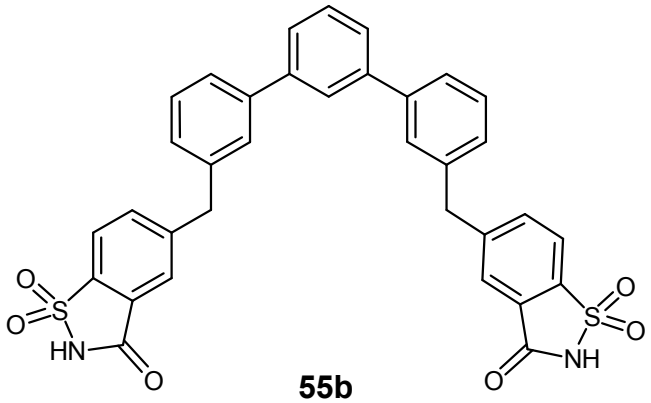
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.22 (s, 4 H, C$H_{2,terph.}$), 4.89 (s, 4 H, C$H_{2,Bn}$), 7.16 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, C$H_{ar.}$), 7.28-7.36 (m, 6 H, C$H_{ar.}$), 7.41-7.57 (m, 13 H, C$H_{ar.}$), 7.65-7.67 (m, 2 H, C$H_{ar.}$), 7.72-7.75 (m, 3 H, C$H_{ar.}$), 7.95 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, C$H_{ar.}$) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 42.0, 42.6, 121.0, 125.3, 126.2, 126.4, 127.9, 128.1, 128.2, 128.61, 128.62, 129.3, 129.5, 134.5, 134.9, 138.1, 138.7, 141.3, 141.9, 149.7, 158.8 (*C*=O) ppm.
MS (CI+): *m*/*z* (%) = 801 (100) $[M + H]^+$.
CHN ber. für $C_{48}H_{36}N_2O_6S_2$ (800.9 g/mol): C 71.98%, H 4.53%, N 3.50%; gef.: C 71.79%, H 4.63%, N 3.45%.

Methode 2

Die Saccharin-boronsäure **46d** (1.4 g, 2.6 mmol), das Di(brommethyl)-terphenyl **48a** (700 mg, 1.7 mmol) und 2 M $Na_2CO_{3(aq)}$ (5.9 mL, 11.8 mmol) wurden zusammen mit Toluol (40 mL) und Ethanol (2 mL) gemischt. Nach dem Entgasen wurde $Pd(PPh_3)_4$ (**137**) (290 mg, 250 μmol) zugegeben und im Druck-Schlenkrohr bei 90 °C über Nacht gerührt. Nach Zugabe von Dichlormethan (30 mL) wurde die organische Phase mit Wasser (3x 20 mL) extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels erhielt man einen Schaum, der noch viel Toluol enthielt. Er wurde mit Dichlormethan auf 5 g SiO_2 aufgezogen und über 140 g SiO_2 mit Ethylacetat/Cyclohexan (1/5) chromatographisch getrennt. Man erhielt 1.0 g (76%) eines hellgelben Feststoffs.

Produkte wurden anhand Vergleich der NMR-Spektren in Methode 1 verifiziert.

6.1.8 3,3''-Di(saccharin-6-yl-methyl)-1,1':3',1''-terphenyl (**55b**)



55b

Der Benzyl-geschützte, verbrückte Ligand **55a** (200 mg, 250 μmol) wurde mit Ammoniumformiat (310 mg, 5 mmol) und Pd/C (10%) (100 mg, 94 μmol) in Ethanol (30 mL) über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abtrennen des Katalysators und Entfernen des Lösemittels wurde der Feststoff in 1 M HCl (30 mL) 5 Minuten lang im Ultraschallbad suspendiert. Der weiße, gelartige Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 140 °C/0.001 mbar 2 Stunden getrocknet. Man erhielt 130 mg (209 μmol, 84%) eines weißen Feststoffes (R_F = 0.60, SiO_2, Methanol/Dichlormethan = 1/2).

T_g = 119 °C.

IR (KBr): ν = 3436 s, 3285 s, 3057 m, 2677 w, 1735 vs (C=O), 1600 s, 1482 m, 1419 w, 1338 vs, 1248 s, 1171 vs, 1137 s, 1115 m, 886 m, 788 m, 716 m, 597 m, 521 m cm^{-1}.

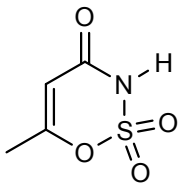
^{1}H-NMR ($CDCl_3$/[D_6]DMSO (9/1)): δ = 4.16 (s, 4 H, C$H_{2,terph.}$), 7.12 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, C$H_{ar.}$), 7.35 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, C$H_{ar.}$), 7.41-7.48 (m, 7 H, C$H_{ar.}$), 7.60-7.66 (m, 5 H, C$H_{ar.}$), 7.81 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/[D_6]DMSO (9/1)): δ = 41.3, 120.2, 124.5, 125.3, 125.4, 125.69, 125.74, 127.3, 127.6, 128.8, 128.9, 134.1, 138.6, 139.7, 140.7, 141.1, 149.0, 160.2 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m*/*z* (%) = 621 (100) $[M + H]^+$.

CHN ber. für $C_{34}H_{24}N_2O_6S_2$ (620.7 g/mol): C 65.79%, H 3.90%, N 4.51%; gef.: C 65.68%, H 4.02%, N 4.50%.

6.1.9 Acesulfam (6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3*H*)-on-2,2-dioxid) (**47a**)



47a

Die Freisetzung aus dem Natriumsalz wird in Lit. [84] am Ende der Synthese erwähnt.

Das Kalium-acesulfamat (**47**) (2.0 g, 10 mmol) wurde in Wasser (20 mL) gelöst und mit 35%iger HCl (2.1 g, 20 mmol) im Scheidetrichter versetzt. Nach der Durchmischung wurde mit Diethylether (2x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (10 mL) gegenextrahiert. Nach dem Trocknen der Etherphase über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösemittels erhielt man 1.5 g (9.1 mmol, 91%) eines weißen Feststoffs.

Smp.: siehe Lit. [84].

IR (KBr): ν = 3436 m, 3092 m, 2984 s, 2740 m, 1690 vs, 1646 m, 1437 m, 1418 s, 1335 m, 1268 w, 1200 vs, 1157 m, 1031 w, 961 m, 930 s, 848 m, 790 s, 739 w, 705 w, 638 m, 548 m, 497 m, 471 m, 427 w cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.26 (d, ^4J = 0.8 Hz, 3 H, CH_3), 5.84 (s, 1 H, C*H*), 7.98 (br s, 1 H, N*H*) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 20.3, 101.2, 164.4, 166.2 (*C*=O) ppm.

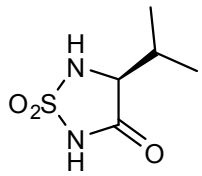
^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 2.20 (d, ^4J = 1.0 Hz, 3 H, CH_3), 5.90 (s, ^4J = 1.0 Hz, 1 H, C*H*), 9.91 (br s, 1 H, N*H*) ppm.

^{13}C-NMR (CD_3CN): δ = 20.4, 98.4, 168.2, 169.6 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m*/*z* (%) = 164 (100) $[M + H]^+$.

CHN ber. für $C_4H_5NO_4S$ (163.2 g/mol): C 29.45%, H 3.09%, N 8.59%; gef.: C 29.33%, H 2.91%, N 8.67%.

6.1.10 (*S*)-(-)-4-Isopropyl-3-oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (**58**)



58

Die Synthese der einzelnen Stufen wurde wie in Lit. [102] beschrieben durchgeführt. Jedoch wurde die vollständige Abspaltung der BOC-Schutzgruppe durch zweistündiges Rühren bei 40 °C in Wasser (16 mL/mmol) erreicht und die Cyclisierung direkt, im selben Lösemittel mit NaOH-Plätzchen (5 Äquiv.) bei 40 °C in 2 Stunden durchgeführt. Man erhielt nach Extraktion mit Diethylether und Umkristallisieren aus abs. Chloroform/*n*-Pentan in der Hitze farblose Nadeln, Ausbeute über alle Stufen 32%.

Smp.: 87.3 - 88.9 °C (0.5 °C/min).

$[\alpha]_D^{44}$ = -96° (*c* = 1.06 in abs. $CHCl_3$, schlecht löslich bei RT).

$[\alpha]_D^{25}$ = -95° (*c* = 1.28 in H_2O).

IR (KBr): ν = 3275 s, 2970 m, 2878 w, 1742 s, 1715 s, 1467 w, 1408 m, 1331 s, 1276 m, 1170 vs, 1027 m, 909 w, 620 m cm^{-1}.

^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 0.94 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 1.00 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 2.14-2.26 (m, 1 H, $(CH_3)_2$C*H*), 4.15-4.17 (m, 1 H, NHC*H*), 6.08 (br s, 1 H, N*H*) ppm.

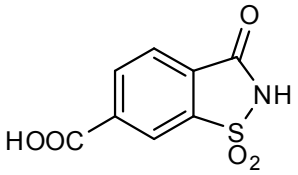
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.04 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 1.09 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 2.31-2.43 (m, 1 H, $(CH_3)_2$C*H*), 4.18 (d, 1 H, *J* = 4.0 Hz, NHC*H*), 5.02 (br s, 1 H, N*H*) ppm.

^{13}C-NMR (CD_3CN): δ = 16.9, 19.3, 31.1, 67.9, 170.4 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m*/*z* (%) = 179 (100) $[M + H]^+$.

CHN ber. für $C_5H_{10}N_2O_3S$ (178.2 g/mol): C 33.70%, H 5.66%, N 15.72%; gef.: C 33.77%, H 5.72%, N 15.74%.

6.1.11 Saccharin-6-carbonsäure (**46e**)



46e

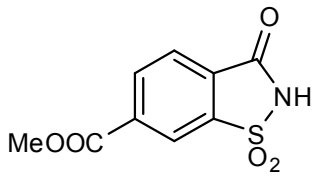
Die Synthese wurde analog zu Lit. [87] durchgeführt, jedoch mit *p*-Xylol als Edukt. Im Oxidationsschritt wurden 6 Äquivalente $KMnO_4$ verwendet. Zum Ansäuern wurde ~50%ige H_2SO_4 unter Eiskühlung verwendet, getrocknet wurde bei 22 °C/0.05 mbar über Nacht.

2,5-Dimethylbenzolsulfonylchlorid[158a]: klares Öl, Ausbeute 52%.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.42 (s, 3 H, C*H*$_3$), 2.73 (s, 3 H, C*H*$_3$), 7.30 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.40 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.87 (s, 1 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

2,5-Dimethylbenzolsulfonylamid[158b]: weißer Feststoff, Ausbeute 86%.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.36 (s, 3 H, C*H*$_3$), 2.63 (s, 3 H, C*H*$_3$), 4.82 (br s, 2 H, N*H*$_2$), 7.30 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.40 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 7.87 (s, 1 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

6-Hydroxycarbonylsaccharin (**46e**): weißer Feststoff, Ausbeute 43%.
Smp.: 293 - 294 °C (2 °C/min).
IR (KBr): ν = 3435 m, 3220 m, 3098 w, 2925 w, 2632 m, 1723 vs (C=O), 1680 vs (C=O), 1482 w, 1416 w, 1366 s, 1305 m, 1270 m, 1248 s, 1190 s, 1155 m, 1046 w, 859 m, 748 m, 675 m, 597 m, 516 m cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$/[D_6]DMSO (4/1)): δ = 7.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.34 (s, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 11.14 (br s, 1 H, COO*H*) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$/[D_6]DMSO (4/1)): δ = 121.8, 124.8, 130.7, 135.0, 137.4, 139.7, 159.8 (*C*=O), 165.2 (*C*=O) ppm.
MS (CI+): *m*/*z* (%) = 228 (100) $[M + H]^+$.
CHN ber. für $C_8H_5NO_5S \bullet 0.2\ H_2O$ (227.2 + 0.2 x 18.0 g/mol): C 41.63%, H 2.36%, N 6.07%; gef.: C 41.62%, H 2.36%, N 6.11%.

6.1.12 Saccharin-6-carbonsäure-methylester (**46f**)



46g

Die Säure **46e** (680 mg, 3 mmol) wurde mit Chlor-trimethylsilan (2.1 mL, 17 mmol) in absolutem Methanol (40 mL) bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der gebildete Diester **46f** in 0.4 M wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (840 mg, 10 mmol, 25 mL) gerade bis zur vollständigen Lösung auf max. 80 °C erhitzt. Nach dem schnellen Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 2 M Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Der gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und mit wenig Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 22 °C/0.05 mbar über Nacht erhielt man **46f** (515 mg, 2.1 mmol, 71%) als weißen Feststoff.

2,5-Di(methoxycarbonyl)benzolsulfonylamid (**46f**)

^{1}H-NMR ([D$_6$]Aceton): δ = 3.96 (s, 3 H, OC*H$_3$*), 3.97 (s, 3 H, OC*H$_3$*), 6.69 (br s, 0.4 H, N*H*), 7.93 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.29 (dd, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.5 Hz ,1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.59 (d, ^4J = 1.5 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

Saccharin-6-carbonsäure-methylester (**46g**)

Smp.: 290 - 293 °C (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3434 m, 3159 s, 2954 w, 2678 w, 1740 vs (C=O), 1707 vs (C=O), 1474 w, 1430 m, 1352 vs, 1285 s, 1245 s, 1180 vs, 1144 s, 1129 m, 969 w, 894 m, 749 m, 677 w, 601 m, 522 m cm^{-1}.

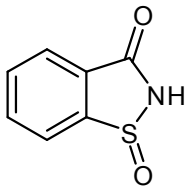
^{1}H-NMR ([D$_6$]Aceton): δ = 3.99 (s, 1 H, OC*H$_3$*), 8.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, C*H*$_{ar.}$), 8.56 (s, 1 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ([D$_6$]Aceton): δ = 53.4, 122.5, 126.4, 131.7, 136.1, 137.5, 140.9, 159.8(*C*=O), 164.9 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m*/*z* (%) = 242 (100) [M + H]$^+$, 483 (3) [2M + H]$^+$.

CHN ber. für $C_9H_7NO_5S$ (241.2 g/mol): C 44.81%, H 2.92%, N 5.81%; gef.: C 44.68%, H 2.94%, N 5.75%.

6.1.13 1,2-Benzisothiazol-3(2*H*)-on-1-oxid (**64**)



64

Für diese Synthese wurde die Vorschrift in Lit. [106] modifiziert.

Das 1,2-Benzoisothiazol-3(2*H*)-on (**63**) (1.1 g, 7.2 mmol) wurde in Methanol (15 mL) gelöst, (*R*,*R*)-*Jacobsen*-Katalysator (87 mg, 137 μmol) und 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung (4 mL) wurden zugegeben. Es wurde bis zur Beendigung der Gasbildung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Peroxid wurde mit 39%iger, wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung (30 mL) entfernt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (30 mL) extrahiert, anschließend wurde die organische Phase mit gesättigter Kochsalz-Lösung (30 mL) behandelt und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Waschen mit wenig kaltem Ethanol erhielt man einen weißen Feststoff (720 mg, 4.3 mmol, 60%).

Smp.: siehe Lit. [159].

$[\alpha]_D^{20}$ = -1° (*c* = 1 in MeOH).

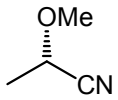
IR (KBr): siehe Lit. [159].

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.23 (ddd, ^3J = 7.7 Hz, 7.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 7.40 (ddd, ^3J = 7.8 Hz, 7.8 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 7.75 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$), 8.07 (dd, ^3J = 7.1 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 125.4, 125.8, 127.6, 131.4, 132.9, 140.3, 166.5 (*C*=O) ppm.

CHN ber. für $C_7H_5NO_2S$ (167.2 g/mol): C 50.29%, H 3.01%, N 8.38%; gef.: C 50.32%, H 3.11%, N 8.27%.

6.1.14 (*S*)-(-)-2-Methoxypropionitril (**69**)



69

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift aus Lit. [108].
Der Schritt vom Methyl-(*S*)-2-methoxypropionat (**67**) zum Amid **68** wurde ohne, den in der Literatur erwähnten Weg über ein Säurechlorid durchgeführt.
Methyl-(*S*)-2-methoxypropionat (2.4 g, 21 mmol) wurde in absolutem Methanol (10 mL) gelöst und die Lösung bei -78 °C mit trockenem Ammoniakgas 30 Minuten lang beaufschlagt. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösemittel und nicht umgesetzter Ester bei 110 °C/180 mbar abdestilliert. Nach dem Trocknen bei 45 °C/20 mbar während 30 Minuten erhielt man 830 mg (10 mmol, 39%) weißer Kristalle (sublimieren unter diesen Bedingungen).

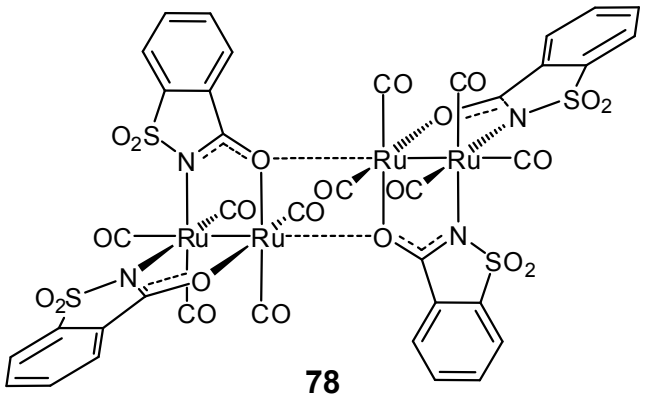
Methyl-(*S*)-2-methoxypropionat (**67**): Ausbeute 55%.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.26 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 3.25 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 3.63 (s, 3 H, COOC*H*$_3$), 3.76 (q, *J* = 6.9 Hz, 1 H, C*H*) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 18.0, 51.5, 57.3, 76.0, 173.2 (*C*=O) ppm.

(*S*)-2-Methoxypropionsäureamid (**68**): Ausbeute 39%.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.36 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 3.38 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 3.71 (q, *J* = 6.8 Hz, 1 H, C*H*), 6.25 (br s, 1 H, N*H*), 6.51 (br s, 1 H, N*H*) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 17.9, 57.4, 78.1, 176.5 (*C*=O) ppm.

(*S*)-2-Methoxypropionitril (**69**): Ausbeute 24%.
$[\alpha]_D^{20}$ = -141° (*c* = 4.1 in Methanol).
IR (NaCl): ν = 3000 m, 2945 m, 2833 m, 1460 m, 1380 m, 1337 m, 1209 m, 1125 s, 1109 m, 1075 m, 1021 m, 875 m cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.49 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 3.41 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 4.11 (q, *J* = 6.7 Hz, 1 H, C*H*) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.4, 57.4, 65.9, 118.5 (*C*N) ppm.
MS (CI+): *m*/*z* (%) = 86 (100) $[M + H]^+$.
CHN ber. für $C_4H_7NO \bullet 0.05\ H_2O$ (85.1 + 0.05 x 18.0 g/mol): C 55.86%, H 8.32%, N 16.29%; gef.: C 55.77%, H 8.21%, N 16.32%.

6.2 Synthese der Komplexe

6.2.1 Di[carbonyl-1κ*C*-tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-*cis*-{di-(μ-saccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}diruthenium(Ru–Ru)], $[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ (**78**)



78

Eine Lösung von $[Ru_3(CO)_{12}]$ (**77**) (250 mg, 0.4 mmol) und Saccharin (**46**) (215 mg, 1.2 mmol) in absolutem Toluol (40 mL) wurde 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach 30 Minuten begann ein gelber Niederschlag auszufallen. Die Suspension wurde auf ~20 mL aufkonzentriert und über Nacht bei 7 °C belassen. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags wurde mit Diethylether (5 mL) und *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Trotz vierstündigem Trocknen bei 160 °C/0.02 mbar blieben Reste an Toluol zurück. Man erhielt 367 mg (0.3 mmol, 89%) von Komplex **78** als gelbes Pulver.

Smp.: >210 °C (Braunfärbung) (10 °C/min).

TGA: 188 - 282 °C (10 °C/min, N_2) Massenverlust von 2 CO.

IR (KBr): ν = 2099 vs ($CO_{ax.}$), 2042 vs ($CO_{äq.}$), 2021 vs ($CO_{äq.}$), 2011 s ($CO_{äq.}$), 1948 s ($CO_{äq.}$), 1615 m (C=O), 1584 m (C=O), 1466 m, 1388 m, 1333 m, 1314 s, 1268 w, 1180 m, 1148 m, 1120 m, 1054 m, 959 m, 797 m, 752 m, 685 w, 604 m, 571 m, 537 m, 517 w cm^{-1}.

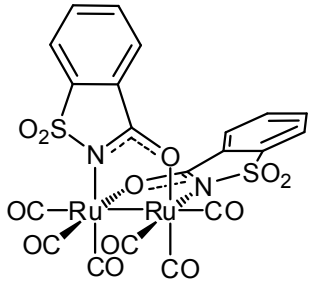
^{1}H-NMR ([D_8]THF): δ = 7.64-7.94 (m, 8 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ([D_8]THF): δ = 122.0, 124.4, 129.6, 133.9, 134.7, 142.8, 176.7 (*C*=O), 175.5 ($CO_{ax.}$), 197.3 ($CO_{äq.}$), 201.8 ($CO_{äq.}$) ppm.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 680 (100) [M/2 - CO + H]$^+$, 702 [M/2 - CO + Na]$^+$, 1432 [M - CO + Na]$^+$.

CHN ber. für $C_{38}H_{16}N_4O_{22}Ru_4S_4$ • 0.04 C_7H_8 (1413.1 + 0.04 x 92.1 g/mol): 32.45%, H 1.16%, N 3.95%; gef.: C 32.55%, H 1.30%, N 3.82%.

6.2.2 *cis*-{(μ-Saccharinato-1κ*O*^{3}:2κ*N*)-(μ-saccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}-bis(tricarbonyl-ruthenium)(Ru–Ru), [$Ru_2(CO)_6(\mu\text{-sac})_2$] (**70**)

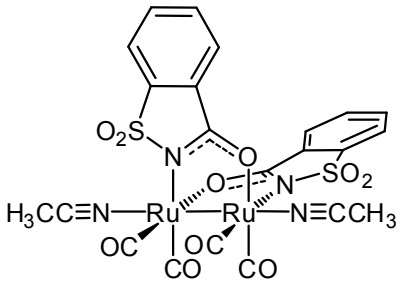


70

Eine Lösung von [$Ru_3(CO)_{12}$] (**77**) (300 mg, 0.47 mmol) und Saccharin (**46**) (258 mg, 1.40 mmol) wurde in absolutem Toluol (30 mL) 36 Stunden auf 90 °C erhitzt. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether (5 mL) und *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach anschließendem vierstündigen Trocknen bei 22 °C/0.001 mbar erhielt man von Komplex **70** (415 mg, 0.57 mmol, 80%).

Smp.: >200 °C (Braunfärbung) (10 °C/min).
TGA: 210 - 245 °C (10 °C/min, N_2) Massenverlust von 2 CO.
IR (KBr): ν = 2107 vs ($CO_{ax.}$), 2083 vs (CO), 2075 s (CO), 2042 s ($CO_{äq.}$), 2025 vs ($CO_{äq.}$), 2007 vs ($CO_{äq.}$), 1616 m, 1585 m, 1465 m, 1380 m, 1328 m, 1177 m, 1167 m, 1155 m, 1124 w, 1057 w, 955 m, 792 m, 758 m, 678 m, 628 m, 592 m, 568 m, 541 m, 518 w cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.66-7.73 (m, 4 H, C*H*$_{ar.}$), 7.81 (d, *J* = 6.8 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.87 (d, *J* = 6.8 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 340 K): δ = 121.1, 124.6, 128.5, 133.8, 134.0, 139.9, 179.0 (*C*=O), 179.1 (*C*$O_{ax.}$), 195.8 (*C*$O_{äq.}$), 197.3 (*C*$O_{äq.}$) ppm.
MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 703 (100) [M - 2CO + Na]$^+$, 1381 [2M - 4CO + Na]$^+$.
CHN ber. für $C_{20}H_8N_2O_{12}Ru_2S_2$ (734.6 g/mol): C 32.70%, H 1.10%, N 3.81%; gef.: C 32.55%, H 1.14%, N 3.75%.

6.2.3 *cis*-{(μ-Saccharinato-1κ*N*:2κ*O*)-(μ-saccharinato-1κ*O*:2κ*N*)}-bis(acetonitril-*N*-dicarbonyl-ruthenium)(Ru–Ru), $[Ru_2(CO)_4(NCCH_3)_2(\mu\text{-sac})_2]$ (**73**)



73

Methode 1

Komplex **78** (33 mg, 23 μmol) wurde in Acetonitril (4 mL) unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösemittels wurde das gelbe Pulver von Komplex **73** bei 45 °C/20 mbar 1 Stunde getrocknet. Entsprechend dem ^{1}H-NMR-Spektrum sind zwei Spezies (**73A**,**B**) in Lösung zu erkennen, **A**:**B** ≈ 2.9:1 bei 295 K.

Smp.: >215 °C (Braunfärbung) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 2315 w (C≡N), 2288 w (C≡N), 2046 vs ($CO_{äq.}$), 1996 m ($CO_{äq.}$), 1956 vs ($CO_{äq.}$), 1618 m (C=O), 1583 m (C=O), 1465 m, 1374 m, 1362 m, 1320 m, 1264 m, 1176 m, 1164 m, 1129 w, 1058 m, 954 m, 793 m, 758 m, 682 m, 656 m, 601 m, 576 m, 542 m, 419 m cm^{-1}.

Die Anzahl der Protonen sind die theoretischen, nicht die tatsächlichen Integrale.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.40 (s, (6 H), 2 C*H*$_3$CN)$_{(A)}$, 2.44 (s, (3 H), C*H*$_3$CN)$_{(B)}$, 7.57-7.87 (m, (8 H), C*H*$_{ar.}$)$_{(A,B)}$ ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.6 (*C*H$_3$CN)$_{(A)}$, 4.2 (*C*H$_3$CN)$_{(B)}$, 120.21$_{(A)}$, 120.53$_{(B)}$, 123.0(CH$_3$*C*N)$_{(A)}$, 123.77$_{(B)}$, 124.10$_{(A)}$, 129.09$_{(B)}$, 129.15$_{(A)}$, 132.78$_{(B)}$, 133.06$_{(A)}$, 133.10$_{(B)}$, 133.17$_{(A)}$, 142.30$_{(A)}$, 142.68$_{(B)}$, 175.85 (*C*=O)$_{(A)}$, 176.30 (*C*=O)$_{(B)}$, 199.36 (*C*O$_{äq.}$)$_{(B)}$, 200.13 (*C*O$_{äq.}$)$_{(A)}$, 201.19 (*C*O$_{äq.}$)$_{(A)}$, 201.53 (*C*O$_{äq.}$)$_{(B)}$ ppm.

CHN ber. für $C_{22}H_{18}N_4O_{10}Ru_2S_2$ (760.6 g/mol): C 34.74%, H 1.86%, N 7.37%; gef.: C 34.68%, H 2.01%, N 7.33%.

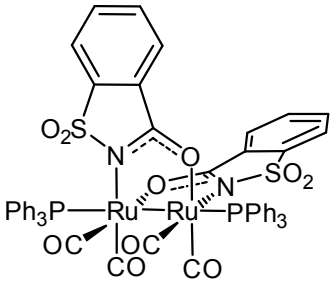
Die Kristallisation von **73** aus CH$_3$CN/*p*-Xylol ergab gelbe Kristalle von *cis*-{(μ-Saccharinato-1κ*N*:2κ*O*)-(μ-saccharinato-1κ*O*:2κ*N*)}-bis(acetonitril-*N*-dicarbonyl-ruthenium)(Ru–Ru) (**73A**).

Methode 2

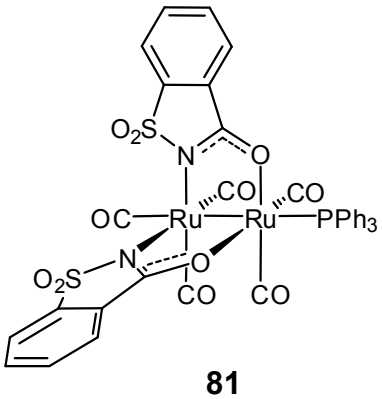
Eine Suspension von **70** (63 mg, 86 μmol) wurde in Acetonitril (2 mL) bis zur Auflösung bei 50 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösemittels wurde der gelbe Rückstand in Dichlormethan aufgenommen (2 mL) und bis zur Trübung bei Raumtemperatur mit *n*-Pentan (~6 mL) versetzt. Der gelbe Niederschlag, der nach 2 Tagen bei -30 °C entstand, wurde abgesaugt und bei 45 °C/20 mbar 1 Stunde getrocknet; Ausbeute: 60 mg (92%).

Die NMR-Spektren waren identisch mit dem Produkt aus Methode 1.

6.2.4 *cis*-{(μ-Saccharinato-1κO^3:2κ*N*)-(μ-saccharinato-1κ*N*:2κO^3)}-bis(di-carbonyl-triphenylphosphan-ruthenium)(Ru–Ru), [$Ru_2(CO)_4(PPh_3)_2$(μ-sac)$_2$] (**80**) und Carbonyl-1κ*C*-tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-triphenylphosphan-2κ*P*-*cis*-{di-(μ-saccharinato-1κ*N*:2κO^3)}diruthenium(Ru–Ru), [$Ru_2(CO)_5(PPh_3)$(μ-sac)$_2$] (**81**)



80



81

Methode 1

Komplex **70** (82 mg, 112 μmol) wurde mit Triphenylphosphan (**137**) (59 mg, 224 μmol) in Dichlormethan (5 mL) bei 20 °C zu einer orangenen Lösung umgesetzt (Gasentwicklung wurde beobachtet). Nach 10 Minuten wurde das Lösemittel bei 40 °C/15 mbar entfernt. Um den Überschuss an Triphenylphosphan zu entfernen, wurde der Rückstand mit Cyclohexan (10 mL) 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert und bei 110 °C/0.001 mbar 24 Stunden getrocknet. Die Ausbeute betrug 117 mg an orangenem und gelben Feststoff, wobei sich der orangene in Cyclohexan schneller absetzte. Das Verhältnis von **80**:**81** betrug laut ^{31}P-NMR-Spektrum 1:5. Die beiden Komplexe **81** (gelb) und **80** (orange) konnten nach Auskristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Pentan manuell voneinander getrennt werden.

Methode 2

Komplex **78** (40 mg, 28 μmol) wurde mit Triphenylphosphan (31 mg, 118 μmol) in Dichlormethan (5 mL) bei 20 °C zu einer orangenen Lösung umgesetzt. Nach 15 Minuten wurde das Lösemittel bei 40 °C/15 mbar entfernt. Die Trennung erfolgte wie in Methode 1 und ergab 52 mg einer Mischung von **80**:**81** im Verhältnis 1:28.

Daten von **80**

IR (CH_2Cl_2-Film auf NaCl-Platte): ν = 3060 w, 2035 s ($CO_{äq.}$), 1996 m ($CO_{äq.}$), 1965 s ($CO_{äq.}$), 1614 s (C=O), 1579 s (C=O), 1482 m, 1463 m, 1435 m, 1380 m, 1330 s, 1176 s, 1092 m, 949 m, 787 m, 749 m, 695 m, 596 m, 566 m, 539 m, 521 m cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.06 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.37-7.41 (m, 17 H, C*H*$_{ar.}$), 7.44-7.48 (m, 3 H, C*H*$_{ar.}$), 7.56-7.62 (m, 4 H, C*H*$_{ar.}$), 7.64-7.69 (m, 12 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 120.8, 123.7, 128.0 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz), 128.4, 128.5, 128.7, 129.7, 129.7, 132.2, 132.9, 133.1, 134.2 (vt, $J_{C,P}$ = 5.9 Hz), 134.4, 134.5, 142.4, 178.6 (vt, $J_{C,P}$ = 6.2 Hz, *C*=O), 202.5 (vt, $J_{C,P}$ = 3.3 Hz, *C*$O_{äq.}$), 204.0 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz, *C*$O_{äq.}$) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 14.1 ppm.

Daten von **81**

IR (CH_2Cl_2-Film auf NaCl-Platte): ν = 3062 w, 2086 s ($CO_{ax.}$), 2034 vs ($CO_{äq.}$), 1998 s ($CO_{äq.}$), 1963 m ($CO_{äq.}$), 1935 w ($CO_{äq.}$), 1616 s (C=O), 1584 s (C=O), 1482 m, 1466 m, 1436 m, 1387 m, 1331 s, 1267 m, 1178 s, 1126 m, 1094 m, 1058 m, 999 w, 948 m, 793 m, 749 m, 695 m cm^{-1}.

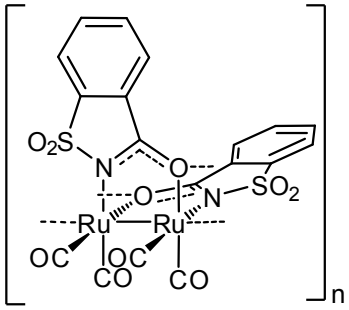
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.98 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.45-7.50 (m, 8 H, C*H*$_{ar.}$), 7.52-7.56 (m, 3 H, C*H*$_{ar.}$), 7.59 (d, ^4J = 1.5 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.60-7.64 (m, 6 H, C*H*$_{ar.}$), 7.79 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 121.4, 123.6, 128.7, 128.8, 129.5, 130.5 (d, $J_{C,P}$ = 2.2 Hz), 131.5, 131.9, 133.0, 133.3, 133.6, 133.7, 141.2, 178.9 (d, $J_{C,P}$ = 8.8 Hz, *C*=O), 181.1 (d, $^3J_{C,P}$ = 32.9 Hz, *C*$O_{ax.}$), 198.1 (d, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz, *C*$O_{äq.}$), 203.2 (d, $J_{C,P}$ = 5.1 Hz, *C*$O_{äq.}$) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 22.0 ppm.

MS (ESI+): *m*/*z* (%) = 965 (100) $[M - CO + Na]^+$, 1904 $[2M - 2CO + Na]^+$.

6.2.5 *catena*-Poly[*cis*-{(μ-saccharinato-1κ*O*^{3}:2κ*N*)-(μ-saccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}-bis(dicarbonyl-ruthenium)(Ru–Ru)], $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-sac})_2]_n$ (**79**)



79

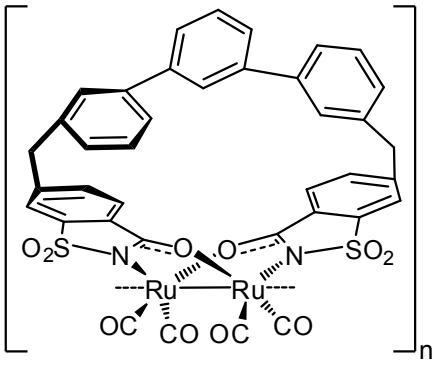
Der Ruthenium-saccharin-Komplex **78** (56 mg, 39 μmol) wurde in Toluol (3 mL) 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem einstündigen Trocknen bei 160 °C/0.001 mbar erhielt man einen dunkelgelben Feststoff (49 mg, 72 μmol (bezogen auf das Monomer, 92%).

Smp.: >290 °C (Graufärbung) (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3443 m, 2047 vs ($CO_{äq.}$), 2003 s ($CO_{äq.}$), 1974 vs ($CO_{äq.}$), 1623 s (C=O), 1587 s (C=O), 1465 w, 1361 w, 1301 m, 1264 w, 1165 m, 1141 s, 1114 s, 1053 s, 955 m, 792 w, 749 w, 683 w, 657 w, 601 m, 574 m, 540 m cm^{-1}.

CHN ber. für $C_{18}H_8N_2O_{10}Ru_2S_2$ (678.5 g/mol): C 31.86%, H 1.19%, N 4.13%, S 9.45%; gef.: C 32.07%, H 1.33%, N 4.25%, S 9.25%.

6.2.6 *catena*-Poly[*cis*-{μ-(3,3''-di(saccharinato-6-yl-methyl)-1,1':3',1''-terphenyl)-1κ^2*N*,*O*$^{3'}$:2κ^2*O*^{3},*N*'}-bis(dicarbonyl-ruthenium)(Ru–Ru)], [Ru_2(μ-**55b**)$(CO)_4]_n$ (**94**)



94

[Ru_2(μ-**55b**)$(CO)_5]_2$ (**93**)

Rutheniumcarbonyl **77** (102 mg, 160 mmol) wurde mit dem Liganden **55b** (150 mg, 242 mmol) in absolutem Toluol (30 mL) im Druck-Schlenkrohr über Nacht bei 130 °C gerührt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde mit Petrolether (30 mL) versetzt, der gelbe Niederschlag abgetrennt und 1 Stunde in Cyclohexan unter Rückfluss gerührt und bei 150 °C/0.001 mbar 1 Stunde getrocknet. Man erhielt einen hellbraunen Feststoff (118 mg), welcher noch Toluol enthielt, was auch durch längeres Trocknen nicht gänzlich entfernt werden konnte.

Smp.: keine Farbänderung erkennbar, >380 °C (schwarz) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 2926 w, 2851 w, 2096 vs ($CO_{ax.}$), 2040 vs ($CO_{äq.}$), 2013 vs ($CO_{äq.}$), 1946 vs ($CO_{äq.}$), 1614 s (C=O), 1577 s (C=O), 1481 w, 1376 m, 1322 m, 1204 w, 1163 s, 1129 w, 959 m, 789 m, 705 w, 681 w, 601 w, 568 w, 555 m cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 325 K): δ = 3.99-4.20 (m, 8 H, CH_2), 7.06-7.72 (m, 36 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 325 K): δ = 42.1-42.2, 120.8-122.4, 124.2-129.4, 133.8-134.9, 138.6-139.2, 140.8-143.3, 148.4-148.6, 172.0, 175.5, 176.2, 178.5, 179.4, 194.1-199.3 ppm.

In Lösung liegen mehrere Spezies nebeneinander vor.

$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_4]_n$ (**94**)

Komplex **93** (55 mg) wurde 4 Tage in der offenen Apparatur in Toluol (50 mL) unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösemittels und Trocknen bei 150 °C/0.001 mbar während 1 Stunde erhielt man einen grüngrauen Feststoff (47 mg, 50 μmol (bezogen auf das Monomer), 45% (bezogen auf $[Ru_3(CO)_{12}]$)), der sich bei Zugabe von Toluol oder Dichlormethan gelb färbte.

Smp.: >220 °C (Farbänderung von grüngrau nach grau) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 3059 w, 2926 w, 2046 vs ($CO_{äq.}$), 1995 s ($CO_{äq.}$), 1963 vs ($CO_{äq.}$), 1614 s (C=O), 1577 s (C=O), 1480 w, 1372 w, 1311 m, 1156 s, 957 m, 788 w, 703 w, 602 w, 553 w cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($[D_6]$DMSO, 350 K): δ = 4.05-4.30 (m, 4 H, C*H*$_2$), 7.05-8.02 (m, 18 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($[D_6]$DMSO, 350 K): δ = 40.4, 40.5, 119.9-121.1, 123.6-128.9, 133.8-134.2, 139.7-141.6, 148.8-149.3, 175.9-177.2, 197.0-200.1 ppm.

In Lösung mit DMSO liegen mehrere Spezies nebeneinander vor.

CHN ber. für $C_{38}H_{22}N_2O_{10}Ru_2S_2$ (932.9 g/mol): C 48.93%, H 2.38%, N 3.00%; gef.: C 48.79%, H 2.38%, N 2.84%.

$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**96A**); $[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_5(PPh_3)]$ (**96B**)

Für eine bessere Kristallisation wurde der Komplex **93** (1 Äquiv.) mit PPh_3 (**137**) (2 Äquiv.) in Dichlormethan (8 μmol/mL) über Nacht bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde zweimal mit Cyclohexan je (6 μmol/mL) heiß extrahiert, bis, mittels DC (SiO_2, Cyclohexan), kein PPh_3 mehr nachweisbar war. Der gelbe Feststoff wurde bei 100 °C/0.001 mbar 1 Stunde getrocknet. Laut ^{31}P-NMR-Spektrum liegt ein Gemisch vom Komplexaddukt mit zwei PPh_3 (**A**) bzw. einem Liganden (**B**) im molaren Verhältnis von 10:1 vor.

Smp.: >220 °C (Farbänderung nach dunkelgelb) (10 °C/min).

A+**B** IR (KBr): ν = 3058 w, 2924 w, 2085 w ($CO_{ax.}$), 2034 vs ($CO_{äq.}$), 1996 m ($CO_{äq.}$), 1963 s ($CO_{äq.}$), 1952 s ($CO_{äq.}$), 1610 s (C=O), 1571 s (C=O), 1481 m, 1435 m, 1369 w, 1322 m, 1164 m, 1093 w, 949 w, 788 w, 745 w, 695 m, 599 m, 568 m, 551 m, 523 m cm^{-1}.

Die Anzahl der Protonen sind die theoretischen, nicht die tatsächlichen Integrale.

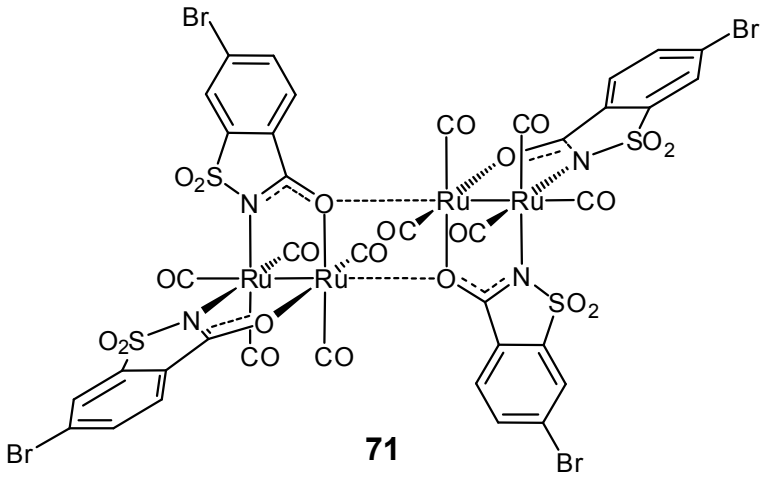
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.85-4.09 (m, (4 $H_{\mathbf{A}}$ + 4 $H_{\mathbf{B}}$), CH_2), 6.87-7.77 (m, (52 $H_{\mathbf{A}}$ + 37 $H_{\mathbf{B}}$), C$H_{ar.}$) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 11.8$_{(\mathbf{A})}$, 21.0$_{(\mathbf{B})}$ ppm.

Wird Komplex **94** im NMR-Röhrchen ($CDCl_3$-Lösung) mit 2 Äquivalenten PPh_3 umgesetzt, entsteht nahezu quantitativ das Addukt **A**, jedoch sind die ^{31}P-Signale verschoben.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 14.1$_{(\mathbf{A})}$, 22.3$_{(\mathbf{B})}$ ppm.

6.2.7 Di[carbonyl-1κ*C*-tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-*cis*-{di-(μ-6-bromsaccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}diruthenium(Ru–Ru)], $[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_5]_2$ (**71**)



71

$[Ru_3(CO)_{12}]$ (**77**) (200 mg, 313 μmol) wurde mit dem Liganden **46a** (246 mg, 939 μmol) in absolutem Toluol (30 mL) 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Einengen auf das halbe Volumen wurde mit *n*-Pentan (10 mL) ein hellgelber Feststoff gefällt und dieser bei 160 °C/0.001 mbar 4 Stunden getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten (380 mg, 220 μmol, 94%).

Smp.: >310 °C (Farbänderung von gelb nach ocker) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 3089 w, 2928 w, 2093 vs ($CO_{ax.}$), 2033 vs ($CO_{äq.}$), 1946 vs ($CO_{äq.}$), 1618 vs, 1578 s, 1463 w, 1400 m, 1369 m, 1326 s, 1292 m, 1252 w, 1176 s, 1131 m, 1073 m, 956 m, 844 w, 815 w, 768 w, 739 w, 670 w, 607 m, 567 m, 551 s, 521 w, 460 w, 436 w cm^{-1}.

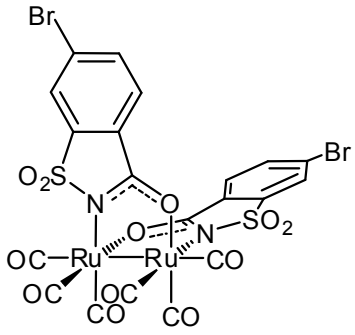
^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO): δ = 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 8.06 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 8.56 (s, 2 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{1}H-NMR ($C_2D_2Cl_4$): δ = 7.65 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, C*H*$_{ar.}$), 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H, C*H*$_{ar.}$), 7.99 (s, 4 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ([D$_6$]DMSO): δ = 124.9, 126.5, 126.8, 129.1, 137.4, 141.7, 177.1 (*C*=O), 178.8 (*C*O$_{ax.}$), 197.5 (*C*O$_{äq.}$), 200.0 (*C*O$_{äq.}$) ppm.

CHN ber. für $C_{38}H_{12}Br_4N_4O_{22}Ru_4S_4$ (1728.7 g/mol): C 26.40%, H 0.70%, N 3.24%; gef.: C 26.34%, H 0.92%, N 3.10%.

6.2.8 *cis*-{(μ-6-Bromsaccharinato-1κ*O*^{3}:2κ*N*)-(μ-6-bromsaccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}-bis(tricarbonyl-ruthenium)(Ru–Ru), [Ru_2(μ-6-Br-sac)$_2$(CO)$_6$] (**76**)



76

[$Ru_3(CO)_{12}$] (**77**) (100 mg, 155 μmol) wurde mit dem Liganden **46a** (123 mg, 470 μmol) in absolutem Toluol (15 mL) über Nacht bei 130 °C im Druck-Schlenkrohr gerührt. Aus der gelben Lösung wurde mit Petrolether (20 mL) ein hellgelber Feststoff ausgefällt. Nach dem Trocknen bei 110 °C/0.001 mbar während 1 Stunde erhielt man einen hellgelben Feststoff (140 mg, 157 μmol, 68%).

Smp.: >260 °C (Farbänderung nach orange) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 2111 vs ($CO_{ax.}$), 2093 vs ($CO_{ax.}$), 2050 vs ($CO_{äq.}$), 2019 vs ($CO_{äq.}$), 2011 vs ($CO_{äq.}$), 1614 s, 1577 m, 1462 w, 1398 w, 1371 m, 1331 s, 1292 w, 1175 s, 1133 w, 1074 m, 960 m, 847 w, 767 w, 628 w, 599 m, 564 m, 552 m, 516 w, 449 w cm^{-1}.

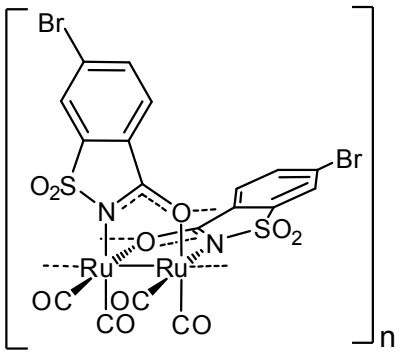
^{1}H-NMR (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 340 K): δ = 7.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.83 (dd, ^{3}*J* = 8.5 Hz, ^{4}*J* = 1.6 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.94 (d, ^{4}*J* = 1.3 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

Im Intensitätsverhältnis von 3:1 ist als zweite (geringere) Komponente der Signalsatz von **71** *zu erkennen.*

^{13}C-NMR (126 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 340 K): δ = 124.3, 125.7, 127.2, 129.3, 136.8, 141.8, 178.0 (C=O), 178.8 (*C*O$_{ax.}$), 195.4 (*C*O$_{äq.}$), 197.0 (*C*O$_{äq.}$) ppm.

CHN ber. für $C_{20}H_6Br_2N_2O_{12}Ru_2S_2$ (892.4 g/mol): C 26.92%, H 0.68%, N 3.14%; gef.: C 26.94%, H 0.70%, N 3.09%.

6.2.9 *catena*-Poly[*cis*{(μ-6-bromsaccharinato-1κ*O*^{3}:2κ*N*)-(μ-6-bromsaccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}-bis(dicarbonyl-ruthenium)(Ru–Ru)], $[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_4]_n$ (**74**)



74

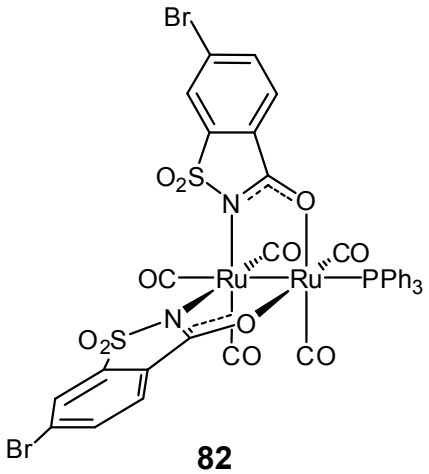
Komplex **71** (57 mg, 33 μmol) wurde in Toluol (5 mL) 3 Tage unter Rückfluss gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Petrolether (5 mL) gefällt und der Feststoff 3 Stunden bei 160 °C/0.001 mbar getrocknet. Man erhielt einen dunkelgelben Feststoff (47 mg, 56 μmol (bezogen auf das Monomer), 85%).

Smp.: Farbumschlag nach ocker nur schwer erkennbar, Temperaturangabe unmöglich.

IR (KBr): ν = 2052 vs ($CO_{äq.}$), 2002 s ($CO_{äq.}$), 1974 vs ($CO_{äq.}$), 1616 s, 1578 s, 1464 m, 1397 m, 1364 m, 1303 s, 1288 m, 1253 w, 1168 s, 1142 s, 1119 vs, 1072 m, 1044 w, 956 m, 853 w, 768 w, 670 w, 604 m, 568 m, 545 m, 435 w, 412 w cm^{-1}.

CHN ber. für $C_{18}H_6Br_2N_2O_{10}Ru_2S_2 \bullet 0.1\ C_7H_8$ (836.3 + 0.1 x 92.1 g/mol): C 26.56%, H 0.81%, N 3.31%; gef.: C 26.52%, H 1.06%, N 3.34%.

6.2.10 Carbonyl-1κ*C*-tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-triphenylphosphan-2κ*P*-*cis*-{di-(μ-6-bromsaccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}diruthenium(Ru–Ru), [Ru_2(μ-6-Br-sac)$_2$(CO)$_5$(PPh_3)] (**82**)



82

Komplex **71** (40 mg, 23 μmol) und PPh_3 (**137**) (12 mg, 46 μmol) wurden in Chloroform (5 mL) 20 Minuten bis zur Auflösung gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der Feststoff bei 160 °C/0.001 mbar 1 Stunde getrocknet. Man erhielt einen dunkelgelben Feststoff (30 mg, 27 μmol, 59%).

Smp.: >320 °C (wird unter Gasentwicklung dunkelrot) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 3062 w, 2085 vs ($CO_{ax.}$), 2035 vs ($CO_{äq.}$), 2000 vs ($CO_{äq.}$), 1951 s ($CO_{äq.}$), 1613 s, 1577 s, 1482 w, 1462 w, 1435 m, 1400 m, 1372 m, 1335 s, 1293 w, 1250 w, 1177 s, 1133 w, 1094 w, 1073 m, 1029 w, 999 w, 950 m, 909 w, 878 w, 841 w, 814 w, 767 w, 746 w, 695 m, 669 w, 655 w, 620 w, 605 m, 587 w, 565 m, 550 m, 526 m, 469 w, 438 w cm^{-1}.

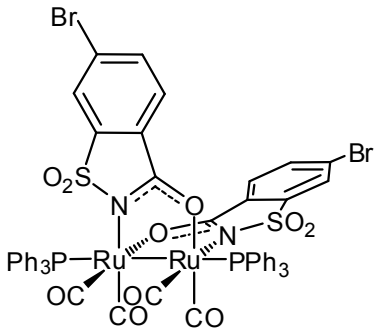
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.77 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, C$H_{ar.}$), 7.46-7.64 (m, 17 H, C$H_{ar.}$), 7.92 (d, ^4J = 1.5 Hz, 2 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 124.6, 124.8, 128.1, 128.6, 128.75, 128.85, 130.62, 130.64, 131.1, 131.4, 133.5, 133.6, 136.4, 142.4, 178.1 (d, $J_{C,P}$ = 9.5 Hz, *C*=O), 180.9 (d, $^3J_{C,P}$ = 34.4 Hz, *C*$O_{ax.}$), 197.9 (d, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz, *C*$O_{äq.}$), 202.9 (d, $J_{C,P}$ = 5.1 Hz, *C*$O_{äq.}$) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 23.4 ppm.

CHN ber. für $C_{37}H_{21}Br_2N_2O_{11}PRu_2S_2$ (1126.6 g/mol): C 39.45%, H 1.88%, N 2.49%; gef.: C 39.26%, H 1.98%, N 2.49%.

6.2.11 *cis*-{(μ-6-Bromsaccharinato-1κ*O*^{3}:2κ*N*)-(μ-6-bromsaccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}-bis(dicarbonyl-triphenylphosphan-ruthenium)(Ru–Ru), [Ru_2(μ-6-Br-sac)$_2$(CO)$_4$(PPh_3)$_2$] (**83**)



83

Komplex **71** (40 mg, 23 μmol) und PPh_3 (**137**) (24 mg, 92 μmol) wurden in Dichlormethan (5 mL) 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der Feststoff mit Cyclohexan (2x 3 mL) unter Rückfluss PPh_3-frei gewaschen und bei 150 °C/0.001 mbar 2 Stunden getrocknet. Man erhielt einen dunkelorangenen Feststoff (44 mg, 32 μmol, 70%).

Smp.: 235 - 237 °C (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3061 w, 2927 w, 2036 vs ($CO_{äq.}$), 1997 m ($CO_{äq.}$), 1965 vs ($CO_{äq.}$), 1607 m, 1571 m, 1482 w, 1462 w, 1435 m, 1397 w, 1365 w, 1337 m, 1290 w, 1174 s, 1133 w, 1092 w, 1074 w, 1028 w, 999 w, 945 m, 841 w, 811 w, 769 w, 744 m, 695 m, 668 w, 648 w, 598 m, 564 m, 548 m, 520 m, 434 w cm^{-1}.

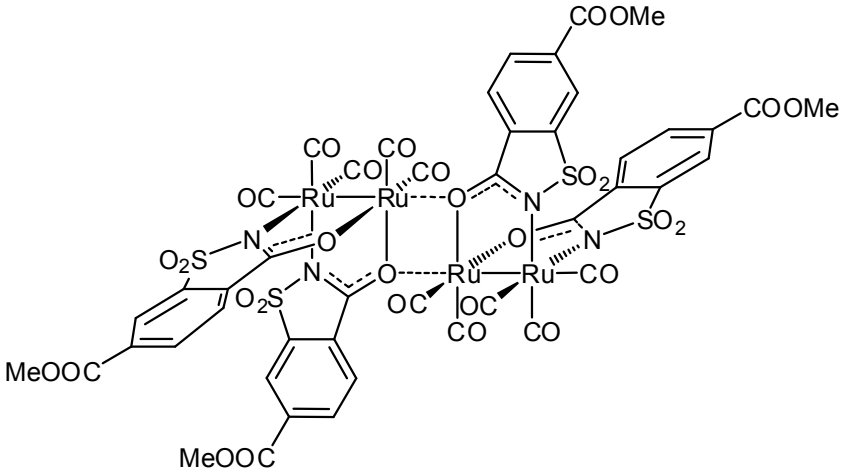
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.87 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 7.34-7.46 (m, 19 H, C*H*$_{ar.}$), 7.59-7.66 (m, 13 H, C*H*$_{ar.}$), 7.74 (d, ^{4}*J* = 1.0 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 124.1, 125.0, 127.97, 128.02, 128.07, 128.3, 129.8, 133.8, 133.96, 134.02, 134.07, 134.13, 136.1, 143.5, 177.7 (vt, $J_{C,P}$ = 6.6 Hz, *C*=O), 202.5 (vt, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz, *C*$O_{äq.}$), 203.9 (vt, $J_{C,P}$ = 5.9 Hz, *C*$O_{äq.}$) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 15.0 ppm.

CHN ber. für $C_{54}H_{36}Br_2N_2O_{10}P_2Ru_2S_2$ (1360.9 g/mol): C 47.66%, H 2.67%, N 2.06%; gef.: C 47.55%, H 2.65%, N 1.95%.

6.2.12 Di[carbonyl-1κ*C*-tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-*cis*-di-(μ-6-methoxycarbonylsaccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})diruthenium(Ru–Ru)], $[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-MeOOC-sac})_2]_2$ (**72**)



72

Der Saccharin-Ligand **46f** (226 mg, 938 μmol) und $[Ru_3(CO)_{12}]$ (**77**) (200 mg, 313 μmol) wurden zusammen in absolutem Toluol (30 mL) über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Es wurde mit Petrolether (15 mL) ein orangener Feststoff gefällt. Nach dem Trocknen bei 100 °C/0.001 mbar während 1 Stunde erhielt man einen rotbraunen Feststoff (255 mg, 155 μmol, 66%).

Smp.: >200 °C (Farbänderung nach braun) (10 °C/min).

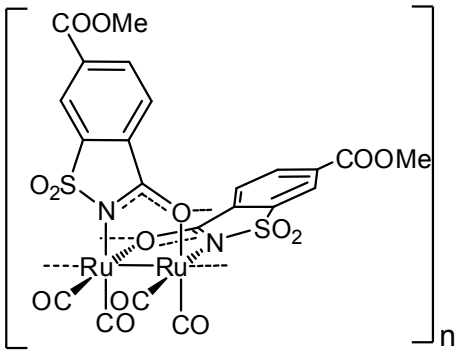
IR (KBr): ν = 3102 w, 2958 w, 2925 w, 2854 w, 2098 vs ($CO_{ax.}$), 2038 vs ($CO_{äq.}$), 2023 vs ($CO_{äq.}$), 2008 vs ($CO_{äq.}$), 1945 vs ($CO_{äq.}$), 1732 s, 1618 s, 1578 m, 1439 m, 1409 m, 1377 m, 1333 m, 1316 m, 1290 s, 1247 m, 1176 s, 1137 m, 1105 m, 1046 w, 957 m, 869 m, 788 w, 750 m, 669 w, 605 m, 569 m, 552 s, 522 m, 439 w cm^{-1}.

^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO): δ = 3.91 (s, 6 H, OC*H*$_3$), 8.15 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 8.34 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C*H*$_{ar.}$), 8.51 (s, 2 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ([D$_6$]DMSO): δ = 53.0, 121.8, 125.3, 131.0, 135.0, 135.2, 140.5, 164.2 (*C*=O), 176.8 (*C*=O), 197.3 (*C*O$_{äq.}$), 199.9 (*C*O$_{äq.}$) ppm.

CHN ber. für $C_{46}H_{24}N_4O_{30}Ru_4S_4 \bullet 0.02\ C_7H_8$ (1645.2 + 0.02 x 92.1 g/mol): C 33.71%, H 1.49%, N 3.40%, S 7.78%; gef.: C 33.71%, H 1.78%, N 3.47%, S 7.74%.

6.2.13 *catena*-Poly[*cis*-{(μ-6-methoxycarbonylsaccharinato-1κ*O*^{3}:2κ*N*)-(μ-6-methoxycarbonylsaccharinato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}-bis(dicarbonyl-ruthenium)(Ru–Ru)], $[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-6-MeOOC-sac})_2]_n$ (**75**)

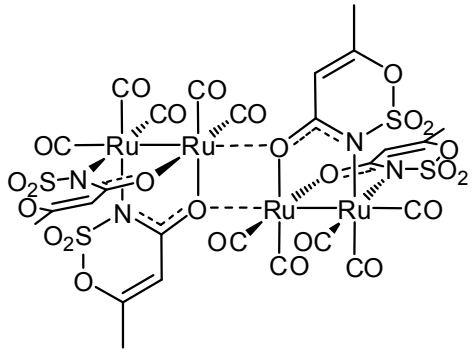


75

Komplex **72** (47 mg, 29 μmol) wurde in Toluol (4 mL) 4 Tage unter Rückfluss gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Petrolether (15 mL) gefällt und der Feststoff 3 Stunden bei 120 °C/0.001 mbar getrocknet. Man erhielt einen dunkelgrünen Feststoff (42 mg, 53 μmol (bezogen auf das Monomer), 91%).

Smp.: >200 °C (Farbänderung nach braun nur schwer erkennbar) (10 °C/min).
IR (KBr): ν = 3445 vs, 2958 w, 2928 w, 2854 w, 2035 vs ($CO_{äq.}$), 1993 s ($CO_{äq.}$), 1956 vs ($CO_{äq.}$), 1728 m, 1621 vs, 1579 m, 1439 m, 1408 m, 1369 w, 1292 vs, 1249 s, 1170 vs, 1139 s, 1110 w, 955 m, 867 w, 787 w, 751 m, 669 w, 604 m, 549 m cm^{-1}.
CHN ber. für $C_{22}H_{12}N_2O_{14}Ru_2S_2 \bullet 2\ H_2O$ (794.6 + 2x 18.0 g/mol): C 31.81%, H 1.94%, N 3.37%, S 7.72%; gef.: C 31.78%, H 1.99%, N 3.36%, S 7.49%.

6.2.14 Di[carbonyl-1κ*C*-tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-*cis*-{di-(μ-acesulfamato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}diruthenium(Ru–Ru)], $[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_5]_2$ (**87**)



87

Methode 1

Acesulfam (**47a**) (153 mg, 939 μmol) und $[Ru_3(CO)_{12}]$ (**77**) (200 mg, 313 μmol) wurden in absolutem Toluol (30 mL) 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, am Glas lagerte sich ein schwarzes Zersetzungsprodukt ab. Nach dem Einengen auf 5 mL wurde der orangene Niederschlag abgesaugt und mit *n*-Pentan (~10 mL) gewaschen. Nach Trocknen bei 160 °C/0.001 mbar während 3 Stunden erhielt man einen braun-orangenen Feststoff (250 mg).

Smp.: >220 °C (Farbänderung nach braun kaum zu erkennen) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 2101 vs ($CO_{ax.}$), 2047 vs ($CO_{äq.}$), 2012 vs ($CO_{äq.}$), 1945 vs ($CO_{äq.}$), 1659 s, 1543 s, 1470 m, 1400 s, 1375 s, 1277 m, 1193 vs, 1051 w, 1010 m, 944 m, 901 w, 838 w, 768 m, 646 m, 627 w, 571 m, 558 w, 519 w, 439 w cm^{-1}.

^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO): δ = 2.18 (s, 6 H, C*H*$_3$), 6.30 (s, 2 H, C*H*) ppm.

^{13}C-NMR ([D$_6$]DMSO): δ = 19.0, 102.4, 165.3, 179.3 (*C*=O), 197.8 ($CO_{äq.}$), 200.1 ($CO_{äq.}$) ppm.

In [D$_3$]Acetonitril erkennt man 2 Spezies.

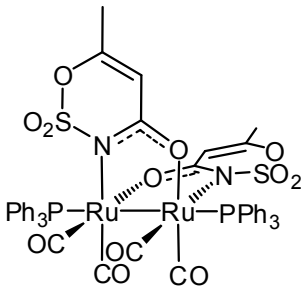
MS (FAB): *m*/*z* (%) = 639 (1.5) [(M - 2 CO)/2 + H]$^+$.

CHN ber. für $C_{26}H_{16}N_4O_{26}Ru_4S_4$ (1333.0 g/mol): C 23.43%, H 1.21%, N 4.20%; gef.: C 23.37%, H 1.49%, N 4.12%.

Methode 2

Acesulfam (**47a**) (153 mg, 939 μmol) und $[Ru_3(CO)_{12}]$ (**77**) (200 mg, 313 μmol) wurden zusammen in absolutem *n*-Octan (15 mL) für 3 Tage bei 110 °C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösemittels wurde der Rückstand in Cyclohexan 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Der anschließend abgetrennte gelbe Feststoff roch (wie auch in Methode 1), nach dem Trocknen bei 110 °C/0.001 mbar (2 Stunden) unangenehm, mit der Zeit zunehmend. Daher wurde der Feststoff mit Dichlormethan im Soxhlet extrahiert. Man erhielt nach dem Trocknen 22 °C/0.001 mbar während 2 Stunden das gelbe Extrakt (137 mg, 103 μmol, 44%) von Komplex **87** und einen stark riechenden Rückstand (51 mg).

6.2.15 *cis*-{(μ-Acesulfamato-1κ*O*^{3}:2κ*N*)-(μ-acesulfamato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}-bis(dicarbonyl-triphenylphosphan-ruthenium)(Ru–Ru), [Ru_2(μ-acs)$_2$(CO)$_4$(PPh_3)$_2$] (**84**)



84

Komplex **87** (100 mg, 75 μmol) wurde in Dichlormethan (10 mL) suspendiert und PPh_3 (**137**) (82 mg, 313 μmol) zugegeben. Nach dem Rühren über Nacht wurde überschüssiges PPh_3 über eine kurze Kieselgelsäule (*n*-Pentan/Dichlormethan = 4/1) abgetrennt und der Bis(phosphan)-Komplex mit reinem Dichlormethan eluiert. Nach dem Filtrieren über einen Spritzenfilter und dem Trocknen bei 150 °C/0.001 mbar während 1 Stunde erhielt man einen orangegelben Feststoff (90 mg, 77 μmol, 51%).

Smp.: >215 °C (dunkelrot), 242 - 250 °C (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3060 w, 3027 w, 2962 w, 2924 w, 2854 w, 2027 vs ($CO_{äq.}$), 1992 s ($CO_{äq.}$), 1963 vs ($CO_{äq.}$), 1637 s, 1543 s, 1482 m, 1435 m, 1394 s, 1275 m, 1191 vs, 1094 m, 1049 w, 1006 w, 941 m, 916 w, 751 m, 696 m, 668 w, 650 m, 556 m, 523 m, 444 w cm^{-1}.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.95 (d, ^4J = 0.8 Hz, 6 H, C*H*$_3$), 5.30 (d, ^4J = 1.0 Hz, 2 H, C*H*), 7.34-7.51 (m, 30 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.94 (s, 6 H, C*H*$_3$), 5.18 (s, 2 H, C*H*), 7.30-7.40 (m, 17 H, C*H*$_{ar.}$), 7.46-7.52 (m, 13 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

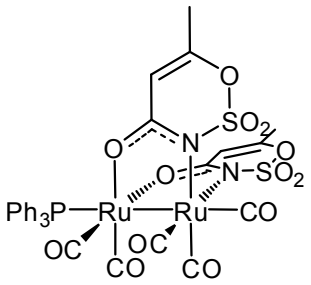
^{13}C-NMR (CD_2Cl_2): δ = 20.1, 102.1, 128.3, 128.37, 128.41, 130.0, 133.7, 133.8, 133.85, 133.9, 134.1, 165.7, 180.0 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz, *C*=O), 202.2 (vt, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz, *C*O$_{äq.}$), 205.4 (vt, $J_{C,P}$ = 4.0 Hz, *C*O$_{äq.}$) ppm.

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2): δ = 18.8 ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 20.1 ppm.

CHN ber. für $C_{48}H_{38}N_2O_{12}P_2Ru_2S_2$ (1163.0 g/mol): C 49.57%, H 3.29%, N 2.41%; gef.: C 49.55%, H 3.55%, N 2.34%.

6.2.16 Carbonyl-1κ*C*-tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-triphenylphosphan-2κ*P*-*cis*-{di-(μ-acesulfamato-1κ*N*:2κ*O*^{3})}diruthenium(Ru–Ru), [Ru_2(μ-acs)$_2$(CO)$_5$(PPh_3)] (**85**)



85

Komplex **87** (33 mg, 25 μmol) wurde in Chloroform (1 mL) suspendiert und PPh_3 (**137**) (13 mg, 50 μmol) zugegeben und es wurde 1 Stunde gerührt. Die gelbe Lösung wurde durch einen Spritzenfilter gefiltert und das Lösemittel entfernt. Nach dem Trocknen bei 130 °C/0.001 mbar während 3 Stunden erhielt man einen orangenen Feststoff (40 mg, 43 μmol, 86%).

Smp.: >205 °C (Gasentwicklung), 245 - 247 °C (rote Schmelze) (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 3060 w, 2962 w, 2925 w, 2085 vs ($CO_{ax.}$), 2036 vs ($CO_{äq.}$), 1997 vs ($CO_{äq.}$), 1955 s ($CO_{äq.}$), 1652 s, 1547 s, 1484 w, 1435 m, 1401 s, 1277 m, 1192 s, 1095 w, 1008 m, 943 m, 908 m, 834 w, 760 m, 695 s, 646 m, 562 m, 524 m, 440 w cm^{-1}.

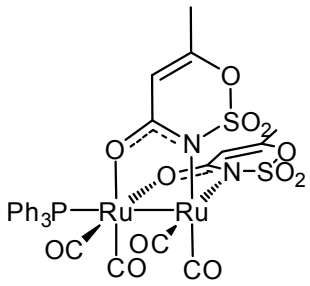
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.06 (s, 6 H, C*H*$_3$), 5.27 (s, 2 H, C*H*), 7.45-7.53 (m, 15 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.7, 102.6, 128.5, 128.6, 130.53, 130.55, 130.7, 131.1, 133.6, 133.7, 163.8, 179.2 (d, $J_{C,P}$ = 5.9 Hz, *C*=O), 181.8 (d, $^3J_{C,P}$ = 37.3 Hz, *C*$O_{ax.}$), 198.7 (d, $J_{C,P}$ = 2.2 Hz, *C*$O_{äq.}$), 203.0 (d, $J_{C,P}$ = 5.9 Hz, *C*$O_{äq.}$) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 22.2 ppm.

CHN ber. für $C_{31}H_{23}N_2O_{13}PRu_2S_2$ (928.8 g/mol): C 40.09%, H 2.50%, N 3.02%, S 6.90%; gef.: C 40.09%, H 2.69%, N 3.06%, S 6.83%.

6.2.17 Tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-triphenylphosphan-1κ*P*-*cis*-{di-(μ-acesulfamato-1κ*O*^{3}:2κ*N*)}diruthenium(Ru–Ru), $[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_4(PPh_3)]$ (**86**)



86

Komplex **87** (101 mg, 76 μmol) wurde in Toluol (30 mL) suspendiert. Dazu wurde, unter Rühren, mittels Spritzenpumpe, eine Lösung von PPh_3 (**137**) (42 mg, 160 μmol) in Toluol (2 mL) während 10 Stunden zugegeben. Nach der vollständigen Auflösung des Komplexes wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand 4 Stunden lang in Cyclohexan unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abtrennen des Feststoffes und dem Trocknen 22 °C/0.001 mbar während 4 Stunden, erhielt man ein orangenes Pulver (130 mg, 144 μmol, 95%).

Smp.: 262.5 - 262.9 °C (rote Schmelze, Gasentwicklung) (2 °C/min).

IR (KBr): ν = 2925 w, 2854 w, 2044 vs ($CO_{äq.}$), 1999 vs ($CO_{äq.}$), 1982 vs ($CO_{äq.}$), 1959 vs ($CO_{äq.}$), 1929 vs ($CO_{äq.}$), 1648 s, 1541 s, 1523 m, 1482 w, 1435 w, 1404 s, 1382 s, 1372 s, 1278 m, 1192 vs, 1096 m, 1063 w, 1011 w, 941 m, 912 w, 835 w, 756 m, 695 m, 645 m, 575 m, 568 m, 557 m, 527 m, 508 m, 492 m, 439 w cm^{-1}.

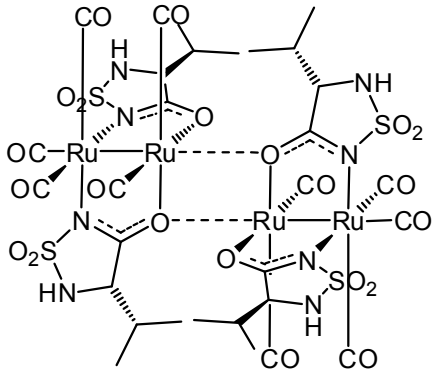
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.11 (d, ^4J = 0.5 Hz, 6 H, C*H*$_3$), 5.42 (d, ^4J = 0.8 Hz, 2 H, C*H*), 7.45-7.56 (m, 15 H, C$H_{ar.}$) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.9, 101.6, 128.6, 128.7, 129.9, 130.3, 130.98, 131.0, 133.4, 133.5, 165.6, 175.8 (d, $J_{C,P}$ = 2.2 Hz, *C*=O), 197.4 (d, $J_{C,P}$ = 6.6 Hz, *C*$O_{äq.}$), 200.8 (d, $J_{C,P}$ = 6.6 Hz, *C*$O_{äq.}$) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 11.1 ppm.

CHN ber. für $C_{30}H_{23}N_2O_{12}PRu_2S_2 \bullet H_2O$ (900.8 + 18.0 g/mol): C 39.22%, H 2.74%, N 3.05%; gef.: C 39.18%, H 2.63%, N 3.06%.

6.2.18 Di[carbonyl-1κ*C*-tetracarbonyl-1κ^2*C*,2κ^2*C*-*cis*-(di-{μ-(*S*-(-)-4-isopropyl-3-oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxido)-1κ*N*:2κ*O*^{3}})diruthenium(Ru–Ru)], $[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_5]_2$ (**91**)



91

Rutheniumcarbonyl **77** (400 mg, 626 μmol) und das Sulfahydantoin **58** (334 mg, 1876 μmol) wurden in absolutem *n*-Octan (15 mL) und absolutem DME (3 mL) bei 110 °C für 24 Stunden im Druck-Schlenkrohr gerührt. Nach dem Einengen der gelben Lösung auf 1/3 des Volumens wurde der Niederschlag abgesaugt und in Cyclohexan (15 mL) 1 Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Trocknen des gelben Feststoffes bei 110 °C/0.001 mbar für 2 Stunden erhielt man den rotbraunen Komplex **91** (370 mg, 266 μmol, 57%).

Smp.: >180 °C (Farbänderung gelb nach rot), >205 °C (Gasentwicklung) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 2969 m, 2933 m, 2879 w, 2091 vs ($CO_{ax.}$), 2018 vs ($CO_{äq.}$), 1944 s ($CO_{äq.}$), 1614 s, 1467 w, 1371 m, 1305 m, 1168 s, 1032 m, 971 m, 953 m, 744 m, 634 m, 565 m, 522 w, 475 w cm^{-1}.

In den NMR-Spektren sind drei Spezies als DMSO-Addukte erkennbar, davon eine mit doppeltem Signalsatz (**A$_{1,2}$**:**B** = 4:1). Signale von **C** sind von **A** und **B** überlagert. Es war möglich die Protonen- den Kohlenstoffsignalen zuzuordnen (HSQC), jedoch nicht dem jeweiligen Signalsatz. Die Anzahl der Protonen sind die theoretischen, nicht die tatsächlichen Integrale. Als chemische Verschiebung ist, bei überlagerten Signalen, die vom Hauptisomer **A** angegeben.

^{1}H-NMR ([D$_6$]DMSO): δ = 0.63 (d, *J* = 6.8 Hz, (3 H), C*H*$_{3(\mathbf{A_{1/2a}})}$), 0.67 (d, *J* = 6.6 Hz, (3 H), C*H*$_{3(\mathbf{C})}$), 0.73 (d, *J* = 6.7 Hz, (3 H), C*H*$_{3(\mathbf{B})}$), 0.80 (d, *J* = 6.7 Hz, (3 H),

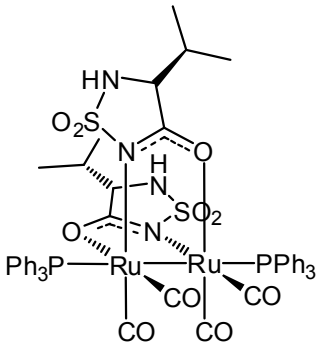
C*H*$_{3(\mathbf{A_{1/2b},B,C})}$), 0.84 (d, *J* = 6.9 Hz, (3 H), C*H*$_{3(\mathbf{A_{1/2c},B,C})}$), 0.89 (d, *J* = 6.8 Hz, (3 H), C*H*$_{3(\mathbf{A_{1/2d},B,C})}$), 0.92 (d, *J* = 6.9 Hz, (3 H), C*H*$_{3(\mathbf{B})}$), 1.95-2.05 (m, (1 H), C*H*Me$_{2,(\mathbf{A_{1/2e},B,C})}$), 2.07-2.20 (m, (1 H), C*H*Me$_{2,(\mathbf{A_{1/2f},B,C})}$), 4.10 (dd, *J* = 2.9 Hz, 6.5 Hz, (1 H), C*H*NH$_{(\mathbf{A_{1/2g}})}$), 4.25 (dd, *J* = 3.0 Hz, 5.7 Hz, (1 H), C*H*NH$_{(\mathbf{B})}$), 4.36 (dd, *J* = 3.3 Hz, 5.2 Hz, (1 H), C*H*NH$_{(\mathbf{A_{1/2h,C}})}$), 8.22 (d, *J* = 5.3 Hz, (1 H), N*H*$_{(\mathbf{A_{1/2}})}$), 8.33 (d, *J* = 5.5 Hz, (1 H), N*H*$_{(\mathbf{B,C})}$), 8.38 (d, *J* = 6.6 Hz, (1 H), N*H*$_{(\mathbf{A_{1/2}})}$) ppm.

^{13}C-NMR ([D$_6$]DMSO): δ = 15.4$_{(\mathbf{A_{1/2a}})}$, 15.7$_{(\mathbf{A_{1/2b}})}$, 18.9$_{(\mathbf{A_{1/2c}})}$, 19.2$_{(\mathbf{A_{1/2d}})}$, 30.1$_{(\mathbf{A_{1/2e}})}$, 30.3$_{(\mathbf{A_{1/2f}})}$, 66.5$_{(\mathbf{A_{1/2h}})}$, 66.8$_{(\mathbf{A_{1/2g}})}$, 187.1 (*C*=O)$_{(\mathbf{A_{1/2}})}$, 198.0 (*C*O$_{äq.}$), 198.1 (*C*O$_{äq.}$), 200.4 (*C*O$_{äq.}$), 200.5 (*C*O$_{äq.}$) ppm.

MS (FAB): *m*/*z* (%) = 698 (60) [M/2 + H]$^+$, 670 (51) [M/2 - CO + H]$^+$, 586 (19) [M/2 - 4 CO + H]$^+$, 556 (16) [M/2 - 5 CO + H]$^+$.

CHN ber. für $C_{30}H_{36}N_8O_{22}Ru_4S_4$ (1393.2 g/mol): C 25.86%, H 2.60%, N 8.04%; gef.: C 25.78%, H 3.00%, N 7.89%.

6.2.19 *cis*-({μ-(*S*-(-)-4-Isopropyl-3-oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxido)-1κ*O*^{3}:2κ*N*}-{μ-(*S*-(-)-4-isopropyl-3-oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxido)-1κ*N*:2κ*O*^{3}})-bis(dicarbonyl-triphenylphosphan-ruthenium)(Ru–Ru), [Ru_2(μ-**58**)$_2$(CO)$_4$(PPh_3)$_2$] (**90A**)



90A

Komplex **91** (52 mg, 37 μmol) wurde zusammen mit PPh_3 (**137**) (78 mg, 298 μmol) in Chloroform (5 mL) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 1 Stunde wurde das Volumen auf 2 mL verringert und mit *n*-Pentan (10 mL) überschichtet. Man erhielt gelbe Nadeln (61 mg, 51 μmol, 69%).

Smp.: >200 °C (Farbänderung nach braun), >230 °C (Gasentwicklung) (10 °C/min).

$[\alpha]_{546}^{20}$ = -22.3° (*c* = 1.0 in $CHCl_3$).

IR (KBr): ν = 3058 w, 2964 w, 2929 w, 2034 vs ($CO_{äq.}$), 1993 m ($CO_{äq.}$), 1963 vs ($CO_{äq.}$), 1596 s, 1483 w, 1436 m, 1320 m, 1166 s, 1094 m, 1030 m, 961 m, 804 w, 744 m, 696 m, 625 m, 566 m, 512 m cm^{-1}.

Im NMR-Röhrchen bildete sich langsam eine zweite Spezies.

A: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.00 (s, 6 H, C*H*$_3$), 1.01 (s, 6 H, C*H*$_3$), 2.22-2.30 (m, 2 H, C*H*Me), 3.90 (dd, *J* = 7.1 Hz, 3.3 Hz, 2 H, C*H*NH), 4.15 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, N*H*), 7.34-7.42 (m, 18 H, C*H*$_{ar.}$), 7.54-7.59 (m, 12 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

B: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.87 (s, 6 H, C*H*$_3$), 0.89 (s, 6 H, C*H*$_3$), 1.91-2.00 (m, 2 H, C*H*Me), 3.65 (dd, *J* = 6.1 Hz, 3.1 Hz, 2 H, C*H*NH), 4.20 (d, *J* = 6.1 Hz, 2 H, N*H*), 7.34-7.42 (m, 18 H, C*H*$_{ar.}$), 7.54-7.59 (m, 12 H, C*H*$_{ar.}$) ppm.

A: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 16.2, 19.4, 30.6, 68.2, 127.6-134.4 (m), 187.7 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz, *C*=O), 203.64 (vt, $J_{C,P}$ = 4.8 Hz, *C*$O_{äq.}$), 203.99 (vt, $J_{C,P}$ = 3.7 Hz, *C*$O_{äq.}$) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = $14.0_{(\mathbf{A})}$, $16.8_{(\mathbf{B})}$ ppm.

MS (MALDI): *m*/*z* (%) = 1166 $[M - CO]^+$, 1138 $[M - 2CO]^+$.

CHN ber. für $C_{50}H_{48}N_4O_{10}P_2Ru_2S_2$ (1193.2 g/mol): C 50.33%, H 4.05%, N 4.70%; gef.: C 50.17%, H 4.07%, N 4.72%.

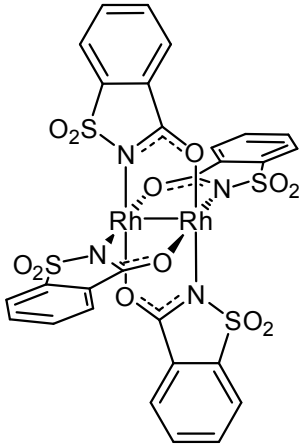
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4]_x$ (**92**)

Komplex **91** wurde in Toluol (8 μmol/mL) 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Aus der dunkelgelben Lösung wurde mit Petrolether ein grüner Feststoff vollständig gefällt, der sich in polareren Lösemitteln wie Toluol, Dichlormethan, Aceton wieder mit gelber Farbe löste. Er wurde bei 150 °C/0.001 mbar 1 Stunde getrocknet.

Smp.: >230 °C (Farbänderung von grün nach gelb), >320 °C (orange) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 2967 m, 2936 m, 2878 m, 2087 m ($CO_{ax.}$), 2047 vs ($CO_{äq.}$), 1996 s ($CO_{äq.}$), 1963 vs ($CO_{äq.}$), 1609 s, 1466 m, 1370 m, 1305 m, 1163 vs, 1031 m, 969 m, 740 m, 631 m, 569 m cm^{-1}.

6.2.20 *cis*-Di-{(μ-saccharinato-1κ^2*N*:2κ^2*O*^{3})-di-(μ-saccharinato-1κ^2*O*^{3}:2κ^2*N*)}dirhodium(Rh–Rh), [Rh_2(μ-sac)$_4$] (**118**)



118

Di-Rhodium-tetraacetat (**97**) (200 mg, 452 μmol) und Saccharin (**46**) (663 mg, 3623 μmol) wurden in absolutem Toluol (25 mL) suspendiert. Zwischen Kolben und Rückflusskühler war eine Glasfritte mit Ausgleichsrohr, die mit 4 g eines K_2CO_3-Seesandgemischs (1/1), welches bei 200 °C/0.001 mbar 3 Stunden getrocknet wurde, befüllt war. Es wurde 5 Tage unter Rückfluss erhitzt und der entstandene violette Niederschlag vom farblosen Lösemittel abgetrennt. Es wurde mehrmals mit demselben Aceton (5 mL) vom überschüssigen Saccharin frei gewaschen und der Feststoff bei 160 °C/0.001 mbar 2 Stunden getrocknet. Man erhielt einen hellblauen Feststoff (350 mg, 368 μmol, 81%), der allmählich wieder violett wurde.

Smp.: >180 °C (Farbänderung nach türkis, bleibt bis 400 °C) (10 °C/min).

IR (KBr): ν = 1621 s, 1584 s, 1551 s, 1467 m, 1383 s, 1326 vs, 1268 m, 1179 vs, 1125 m, 1058 m, 947 m, 797 m, 751 m, 717 w, 678 m, 598 s, 544 vs cm^{-1}.

^{1}H-NMR ([D_6]DMSO): δ = 7.65-7.98 (m, 16 H, C$H_{ar.}$) ppm.

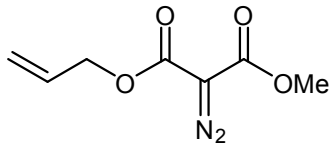
^{13}C-NMR ([D_6]DMSO): δ = 120.3, 122.8, 125.9, 134.0, 134.2, 140.7, 179.2 (*C*=O) ppm.

MS (MALDI): *m*/*z* (%) = 935 (100) [M + H]$^+$.

CHN ber. für $C_{28}H_{16}N_4O_{12}Rh_2S_4 \bullet H_2O$ (934.5 + 18.0 g/mol): C 35.31%, H 1.90%, N 5.88%; gef.: C 35.46%, H 2.17%, N 5.87%.

6.3 Synthese der Diazoverbindungen

6.3.1 Allyl-methyl-diazomalonat (**102**)



102

Malonsäure-monomethylester-chlorid (**104**)
Der Malonsäure-monomethylester (**105**) (2.1 g, 18 mmol) wurde unter Argon mit Thionylchlorid (2 mL, 28 mmol) unter Rückfluss bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt (~20 min). Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und anschließend bei 64 °C/20 mbar das Produkt als farblose Flüssigkeit (1.7 g, 12 mmol, 69%).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.71 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 3.82 (s, 2 H, C*H*$_2$) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 51.5, 52.7, 164.1 (*C*=O), 166.2 (*C*=O) ppm.

Allyl-methyl-malonat (**103**)
Allylalkohol (1.0 mL, 14.7 mmol) und Pyridin (1.2 mL, 14.7 mmol) wurden in absolutem Dichlormethan (15 mL) bei 0 °C vorgelegt. Anschließend wurde das Säurechlorid **104** (2.0 g, 14.7 mmol) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach dem Ansäuern mit 1 M Schwefelsäure (5 mL) wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (2x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit gesättigter Kochsalz-Lösung (5 mL) extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels bei 45 °C/20 mbar während 20 Minuten wurde bei 110 °C/12 mbar durch Kugelrohr-destillation eine farblose Flüssigkeit erhalten (1.7 g, 10.8 mmol, 73%).
Die Konstitution des Produkts wurde durch Vergleich der NMR-Daten in Lit. [160] bestätigt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.41 (s, 2 H, C*H*$_2$), 3.75 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 4.64 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H, OC*H*$_2$), 5.24-5.36 (m, 2 H, C*H*$_2$), 5.86-5.96 (m, 1 H, C*H*) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 41.2, 52.5, 66.1, 118.8, 131.4, 166.1 (*C*=O), 166.9 (*C*=O) ppm.

Allyl-methyl-diazomalonat (**102**)

Der Diester **103** (1.7 g, 10.8 mmol) wurde in absolutem Acetonitril (6 mL) gelöst und Triethylamin (1.6 mL, 11.8 mmol) und Tosylazid (**136**) (2.3 g, 11.8 mmol) zugegeben. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht entfernte man das Lösemittel, nahm in Diethylether auf, extrahierte mit 30%iger Kaliumhydroxid-Lösung (3x 5 mL) und mit Wasser (3x 5 mL). Nach dem Trocken der organischen Phase über Na_2SO_4 und dem Entfernen des Lösemittels erhielt man eine gelbe Flüssigkeit (1.9 g). Um die Reste des Azids zu entfernen, wurden 1.4 g über eine Kieselgelsäule (92 g) getrennt (Ethylacetat/Cyclohexan = 1/5). Man erhielt eine gelbe Flüssigkeit (880 mg, 4.8 mmol, 44%).

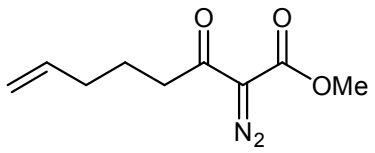
IR (NaCl): ν = 2957 m, 2138 vs (=N_2), 1764 vs (C=O), 1738 vs (C=O), 1694 s, 1439 s, 1372 s, 1327 s, 1273 s, 1182 m, 1084 s, 940 m, 760 m cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.83 (s, 3 H OC*H*$_3$), 4.71 (d, *J* = 5.8 Hz, 2 H, OC*H*$_2$), 5.24-5.37 (m, 2 H, C*H*$_2$), 5.87-5.97 (m, 1 H, C*H*) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 52.5, 65.9, 118.9, 131.4, 160.6 (*C*=O), 161.4 (*C*=O) ppm.

CHN ber. für $C_7H_8N_2O_4 \bullet 0.15\ H_2O$ (184.1 + 0.15 x 18.0 g/mol): C 45.00%, H 4.48%, N 14.99%; gef.: C 45.05%, H 4.43%, N 14.73%.

6.3.2 Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat (**106**)



106

Methyl-3-oxooct-7-enoat (**109**)

Darstellung von Dilithium-methyl-acetoacetat

Zu getrocknetem Diisopropylamin (23.8 mL, 169 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (30 mL) wurden bei -78 °C 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Hexan) (67.7 mL, 169 mmol) gegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Zu dieser Lösung wurde absolutes, frisch destilliertes Methyl-acetoacetat (9.1 mL, 85 mmol) in Tetrahydrofuran (30 mL) bei -78 °C während 50 Minuten zugegeben. Anschließend wurde eine Stunde bei 0 °C und weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Methode 1 (analog der Vorschrift in Lit. [132])

Zu dieser Lösung (54 mL, 28 mmol) wurde 4-Brom-1-buten (**132**) (2.8 mL, 28 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (5 mL) bei 0 °C gegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach Zugabe von 10%iger Salzsäure-Lösung (10 mL) wurde mit Diethylether (3x 15 mL) und die vereinigten organischen Phasen einmal mit gesättigter Kochsalz-Lösung extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation bei 140 °C/7 mbar als farblose Flüssigkeit abgetrennt (2.1 g, 12.3 mmol, 44%).

Die NMR-Daten des Produkts stimmten mit Literaturangabe [161] überein.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.65-1.72 (m, 2 H, CH_2), 2.02-2.07 (m, 2 H, CH_2), 2.53 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, CH_2), 3.42 (s, 2 H, CH_2), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 4.95-5.01 (m, 2 H, CH_2), 5.68-5.79 (m, 1 H, CH) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 22.3, 32.7, 42.1, 49.0, 52.3, 115.4, 137.6, 167.6 (*C*=O), 202.5 (*C*=O) ppm.

Methode 2 (analog der Vorschrift in Lit. [133])

Zur Suspension von 80%igem Natriumhydrid (240 mg, 8.0 mmol) und TMEDA (1.1 mL, 7.4 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (12 mL) wurde absolutes Methylacetoacetat (0.64 mL, 6.0 mmol) bei 0 °C zugetropft. Nach Ende der Gasentwicklung wurde 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Hexan) (2.5 mL, 6.2 mmol) und nach 10 Minuten 4-Brom-1-buten (0.65 mL, 6.5 mmol) zugegeben. Man ließ über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Es wurde mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (5 mL) versetzt und die wässrige Phase mit Diethylether (3x 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalz-Lösung (5 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt wurde bei 150 °C/20 mbar per Kugelrohrdestillation abgetrennt. Man erhielt eine leicht gelbe Flüssigkeit (310 mg, 1.8 mmol, 31%).

NMR: siehe Methode 1.

Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat (**106**)

Der β-Ketoester **109** (1.0 g, 5.9 mmol) wurde in absolutem Acetonitril (10 mL) gelöst und Triethylamin (0.8 mL, 5.9 mmol) und Tosylazid (**136**) (1.2 g, 5.9 mmol) zugegeben. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde das Lösemittel entfernt, Diethylether (40 mL) zugegeben, die organische Phase mit 10%iger Kaliumhydroxid-Lösung (3x 5 mL) und mit Wasser (3x 5 mL) extrahiert. Nach dem Trocken der organischen Phase über Na_2SO_4 und dem Entfernen des Lösemittels erhielt man eine hellgelbe Flüssigkeit. Um die Reste des Azids zu entfernen, wurde über eine Kieselgelsäule (100 g) getrennt (Diethylether/Toluol = 1/20). Man erhielt eine hellgelbe Flüssigkeit (750 mg, 3.8 mmol, 65%).

Die Methode von *Koskinen* wurde auch verwendet, jedoch mit geringerer Ausbeute (44%).[134]

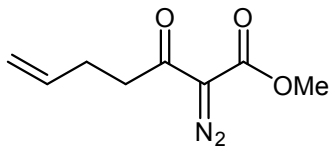
IR (NaCl): ν = 2955 w, 2138 s (=N_2), 1725 vs (C=O), 1658 s (C=O), 1438 m, 1376 m, 1311 s, 1208 m, 1136 m, 1107 w, 1065 w, 1008 w, 915 w, 746 w cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.63-1.70 (m, 2 H, C*H*$_2$), 2.01-2.06 (m, 2 H, C*H*$_2$), 2.78 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H, C*H*$_2$), 3.76 (s, 2 H, C*H*$_2$), 4.88-4.98 (m, 2 H, C*H*$_2$), 5.67-5.77 (m, 1 H, C*H*) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 23.3, 32.9, 39.3, 51.9, 114.9, 137.7, 161.5 (*C*=O), 192.3 (*C*=O) ppm.

CHN ber. für $C_9H_{12}N_2O_3 \bullet 0.1\ H_2O$ (196.2 + 0.1 x 18.0 g/mol): C 54.59%, H 6.21%, N 14.15%; gef.: C 54.45%, H 6.04%, N 14.30%.

6.3.3 Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat (**107**)



107

Methyl-3-oxohept-6-enoat (**108**)

Methode 1

Die Durchführung erfolgte, wie in Methode 1 unter 6.3.2 beschrieben, aus der Dilithium-methyl-acetoacetat-Lösung (112 mL, 59 mmol) und Allylbromid (**132**) (4.9 mL, 57 mmol). Das Produkt wurde durch Destillation bei 130 °C/7 mbar als farblose Flüssigkeit (3.3 g, 21 mmol, 37%) isoliert.

Das Produkt wurde durch den Vergleich mit den Literaturdaten in Lit. [162] bestätigt.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.30-2.36 (m, 2 H, CH_2), 2.63 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, CH_2), 3.45 (s, 2 H, CH_2), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 4.96-5.05 (m, 2 H, CH_2), 5.73-5.83 (m, 1 H, CH) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 27.3, 42.0, 49.0, 52.3, 115.5, 136.4, 167.5 (*C*=O), 201.9 (*C*=O) ppm.

Methode 2 (analog der Vorschrift in Lit. [133])

In absolutem Tetrahydrofuran (37 mL) wurde 80%iges Natriumhydrid (610 mg, 20 mmol) suspendiert. Nach langsamer Zugabe von Methyl-acetoacetat (2.0 mL, 18.7 mmol) unter Eiskühlung wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde bei 0 °C 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Hexan) (7.5 mL, 18.6 mmol) zugetropft. Nach 30 Minuten wurde Allylbromid (1.7 mL, 19.6 mmol) zugegeben und weitere 5 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach zweimaliger Extraktion mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (10 mL) und gesättigter (10 mL) Kochsalz-Lösung wurde die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wurde nach einer Kugelrohrdestillation (100 °C/0.007 mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten (1.5 g, 9.8 mmol, 52%).

NMR: siehe Methode 1.

Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat (**107**)

Die Durchführung erfolgte wie bei der Diazotierung unter 6.3.2 beschrieben. In denselben Lösemittelvolumina wurde β-Ketoester **108** (1.5 g, 9.6 mmol) mit Triethylamin (1.3 mL, 9.6 mmol) und Tosylazid **136** (1.9 g, 9.6 mmol) umgesetzt. Die Trennung erfolgte auf dieselbe Weise. Man erhielt eine hellgelbe Flüssigkeit (1.3 g, 7.0 mmol, 73%).

Konstitution des Produkts bestätigt anhand Vergleich mit [143].

IR ($CHCl_3$): ν = 3090, 3020, 2980, 2150 (=N_2), 1720, 1655, 1440, 1410, 1370, 1350, 1320, 1230, 1140, 1105, 1060, 1010, 995, 935, 880 cm^{-1}.[143a]

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.30-2.36 (m, 2 H, CH_2), 2.90 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, CH_2), 3.78 (s, 3 H, OCH_3), 4.91-5.03 (m, 2 H, CH_2), 5.73-5.83 (m, 1 H, CH) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 28.0, 39.2, 52.0, 115.2, 136.8, 161.6 (*C*=O), 191.7 (*C*=O) ppm.

6.4 Intermolekulare Cyclopropanierungskatalyse

6.4.1 Katalysen mit Methyl-diazoacetat (MDA) (**111**)

Der Katalysator (i. Allg. 1 mol%, bezogen auf die [Ru_2^{2+}]-Einheit) wurde bei Raumtemperatur in absolutem Dichlormethan (1 mL) suspendiert, zusammen mit 10 mmol des jeweiligen Alkens. Hierzu wurde per Spritzenpumpe 1 mmol MDA in absolutem Dichlormethan (0.5 mL) während etwa 10 Stunden gegeben. Mittels IR-Spektroskopie wurde der Verlauf der Reaktion durch Entnahme von Aliquoten (~3 μL, auf NaCl) bis zu ihrem Ende verfolgt, $\nu(C{=}N_2)$ = 2115 cm^{-1} (bis zu 48 Stunden). Die Reaktions-Lösung wurde zum Entfernen des Katalysators über eine Kieselgelsäule (~0.5 g) filtriert und mit absolutem Dichlormethan weiter eluiert bis zu einem Volumen von 10 mL. Als interner Standard wurde bei Katalysen mit Styrol und Cyclohexen Naphthalin und mit 2-Methyl-2-buten Mesitylen (je ~20 mg) eingewogen. Nach dem weiteren Verdünnen um das fünffache wurde der Gehalt der Produkte per GC/FID bestimmt. Die Response-Faktoren wurden mit zuvor im präparativen Maßstab hergestellten oder erworbenen Substanzen bestimmt.

GC-Methoden

Injektionsvolumen 1-2 μL, Start der Datenaufnahme bei Injektion.

Trägergas: Helium 5.0, Fluss: 2.0 mL/min.

Säule: (mit retention gap (methyliert) 2.5 m), Varian, CP-WAX 52CB, 25 m x 0.32 mm, Schichtdicke 1.2 μm.

Injektor: on column, Typ 1079.

FID: 225 °C, make-up Gas: Helium.

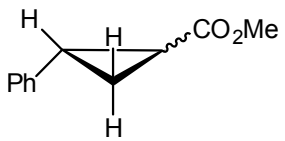
Mit Styrol:

Injektor: 65 °C, 0.2 min → 210 °C, 200 °C/min, 3 min.

Ofen: 50 °C, 5.0 min → 200 °C, 10 °C/min, 9 min.

Retentionszeiten:

Styrol	12.50 min
Dimethylfumarat	16.44 min
Dimethylmaleat	17.94 min
Naphthalin	19.11 min



E-, *Z*-2-Phenylcyclopropancarbon-säure-methylester (**112**)

Z-Cyclopropan 22.18 min

E-Cyclopropan 22.99 min

Mit Cyclohexen:

Injektor: 65 °C, 0.2 min → 210 °C, 200 °C/min, 3.0 min.

Ofen: 50 °C, 5.0 min → 120 °C, 20 °C/min, 0 min, → 152 °C, 2 °C/min, 0 min, → 200 °C, 100 °C/min, 3.0 min.

Retentionszeiten:

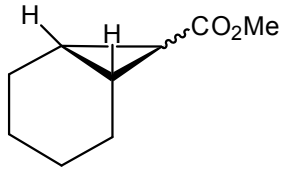
Dimethylfumarat 16.76 min

Endo-Cyclopropan 18.53 min

Exo-Cyclopropan 20.31 min

Dimethylmaleat 21.03 min

Naphthalin 23.99 min



exo-, *endo*-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäuremethylester (**113**)

Mit 2-Methyl-2-buten:

Injektor: 65 °C, 0.2 min → 210 °C, 200 °C/min, 3.0 min.

Ofen: 50 °C, 2.0 min → 60 °C, 5 °C/min, 0 min → 100 °C, 2 °C/min, 0 min → 200 °C, 30 °C/min, 3.0 min.

Retentionszeiten:

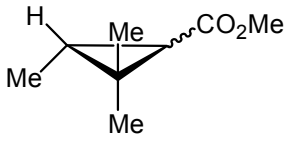
Z-Cyclopropan 15.16 min

E-Cyclopropan 15.99 min

Mesitylen 17.54 min

Dimethylmaleat 26.98 min

Dimethylfumarat 27.97 min



E-, *Z*-2,2,3-Trimethylcyclopropan-carbonsäuremethylester (**114**)

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses beim Phenylcyclopropanester **112** wurde das Dichlormethan und das überschüssige Styrol (60 °C/20 mbar) nach der GC-Analyse entfernt. Anschließend wurden über ~20 g Kieselgel zunächst mit Petrolether Styrolreste und Naphthalin, dann mit Petrolether/Diethylether (8/1) die Cyclopropanisomere eluiert.

Zu diesen Isomeren wurde in Portionen bis zu 25 mol% des chiralen Shiftreagenz Eu(hfc)$_3$ (**134**) zugesetzt, im ^{1}H-NMR-Spektrum das Signal der OMe-Gruppen beobachtet und bei geeigneter Tieffeldverschiebung jeweils integriert. Für das *Z*-

Isomer war die finale Verschiebung in $CDCl_3$ bei 4.02 ppm bzw. 4.06 ppm, für das *E*-Isomer bei 5.12 ppm bzw. 5.18 ppm.

Die Spektroskopischen Daten der entstandenen Cyclopropane wurden bereits publiziert: **112**[163], **113**[163], **114**[118].

Tabelle 12. Katalyse der Cyclopropanierung von Alkenen mit Methyl-diazoacetat (MDA).

Katalysator (1 mol%)	Ausbeute Cyclopropan [%, rel. zu MDA **111**] (*E*/*Z* oder *exo*/*endo* Verhältnis)[a] (ee[%] *E*;*Z*)		
	von Styrol[b]	von Cyclohexen	von 2-Methyl-2-buten
$[Ru_2(CO)_6(\mu\text{-sac})_2]$ (**70**)	62 (50:50)	45 (52:48)	43 (12:88)
$[Ru_2(CO)_6(\mu\text{-sac})_2]$ (**70**)[c]	63 (51:49) (0;0)	n. d.	n. d.
$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ (**78**)	76 (64:36)	60 (61:39)	46 (17:83)
$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ (**78**)[d]	69 (66:34)	61 (73:27)	61 (21:79)
$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-sac})_2]_2$ (**78**)[c]	41 (58:42) (0;0)	n. d.	n. d.
$[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-sac})_2]_n$ (**79**)	54 (52:48)	26 (60:40)	n. d.
$[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_5]_2$ (**71**)	53 (65:35)	54 (62:38)	75 (22:78)
$[Ru_2(\mu\text{-6-Br-sac})_2(CO)_4]_n$ (**74**)	55 (29:71)	51 (36:64)	68 (7:93)
$[Ru_2(CO)_5(\mu\text{-MeO}_2\text{C-sac})_2]_2$ (**72**)	71 (69:31)	45 (66:34)	64 (28:72)
$[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-MeO}_2\text{C-sac})_2]_n$ (**75**)	64 (49:51)	n. d.	n. d.
$[Ru_2(CO)_4(\mu\text{-OAc})_2]_n$ (**117**)	95 (62:38)[61]	68 (79:21)[61]	61 (14:86)[61]
	73 (60:40)	60 (77:23)	75 (12:88)
$[Rh_2(\mu\text{-sac})_4]$ (**118**)	65 (37:63)[e]	80 (57:43)	64 (43:57)
$[Ru_2(\mu\text{-acs})_2(CO)_5]_2$ (**87**)	59 (58:42)	44 (63:37)	68 (19:81)
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_5]_2$ (**91**)	67 (59:41) (14;17)	33 (55:45)	58 (14:86)
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4]_x$ (**92**)	43 (40:60) (15;4)	n. d.	n. d.
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{58})_2(CO)_4(PPh_3)_2]$ (**90**)	30 (39:61) (0;18)	n. d.	n. d.
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_5]_2$ (**93**)	51 (59:41)	18 (69:31)	12 (12:88)
$[Ru_2(\mu\text{-}\mathbf{55b})(CO)_4]_n$ (**94**)	26 (52:48)	n. d.	n. d.

[a] Bei allen Katalysen entstanden als Nebenprodukte auch die Carbendimere Dimethylfumarat (**115**) und -maleat (**116**).

[b] Als Nebenprodukt konnte auch meist Polystyrol (T_g = 92.9 °C) nachgewiesen werden.

[c] Zusammen mit 2 Äquiv. asym. Nitril **69**.

[d] 3 mol%.

[e] 0.07 mol%.

n. d. Bestimmung nicht durchgeführt.

Mit Styrol in ionischer Flüssigkeit (IL):

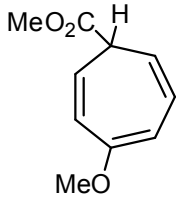
In 3 Durchgängen wurde jeweils 1 mmol MDA (**111**) in 6 mmol Styrol während 12 Stunden zu einer Lösung von 5 μmol Katalysator **78** bzw. **93** und 4 mmol Styrol in [BMIm]PF_6 (1 mL) (**53**) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 18 Stunden war die Reaktion beendet (IR-Kontrolle) und es wurde mit Diethylether (3x 5 mL) extrahiert. Für die Regeneration wurde restlicher, in der IL verbliebener Ether, bei 60 °C/0.001 mbar während 15 Minuten entfernt. Im 2. Durchgang betrug die Reaktionszeit 4 Tage, im 3. Durchgang war auch nach dieser Zeit nicht der gesamte Diazoester umgesetzt. Die Ausbeutebestimmung (bzgl. **111**) erfolgte nach Entfernen des Ethers mittels NMR.[118]

Tabelle 13. Katalytische Cyclopropanierung von Styrol mit MDA in der IL [BMIm]PF_6.

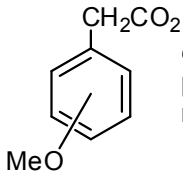
Durchgang	Kat. **78**			Kat. **93**		
	1	2	3	1	2	3
Ausbeute **112** [%]	65	29	21	52	27	n. d.
E:*Z*-Verhältnis	64:36	59:41	57:43	67:43	65:45	n. d.

n. d. Bestimmung nicht durchgeführt.

Mit Anisol:



3-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester (**120**)



o-, *p*-Methoxy-phenylessigsäure-methylester (**121**)

Durchführung A

Eine Lösung von 20 mmol MDA in 20 mmol Anisol wurde, bei Raumtemperatur, mittels Spritzenpumpe, über 26 Stunden zu einer Suspension von Katalysator (**78**) (0.5 mol%) in absolutem Anisol (180 mmol) gegeben. Nach 70 Stunden (IR-Kontrolle) war die Umsetzung der Diazoverbindung beendet, und die Produkte wurden über eine Kieselgelsäule (100 g) nach steigender Polarität abgetrennt (mit *n*-Pentan Anisol, mit Diethylether/*n*-Pentan (1/9) C-H-Insertions- bzw. sekundäres Cyclopropanierungsprodukt, mit Diethylether Maleat/Fumarat).

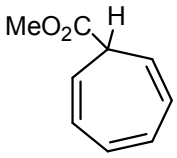
Die Ausbeuten der literaturbekannten Produkte[137] wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und Naphthalin als internem Standard bestimmt. Erhalten wurde

Cycloheptatrien **120** in 13%, Phenylessigsäureester **121** in 3% und die Dimere in 84% Ausbeute.

Durchführung B

Mittels Spritzenpumpe wurde bei Raumtemperatur, über 2 Stunden, MDA (2.5 mmol, 258 mg) zur Suspension von Rhodium-Katalysator **118** (0.5 mol%) in absolutem Anisol (5.5 mL, 50 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion (4 Stunden, IR-Kontrolle) wurde der Überschuss Anisol abdestilliert (50 °C/-8 mbar), man erhielt ein braunes Öl (300 mg). Die Ausbeute an **120**[137] wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und Naphthalin als internem Standard zu 22% bestimmt.

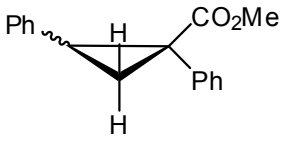
Mit Benzol:



1,3,5-Cycloheptatrien-7-carbonsäuremethylester (**122**)

Mittels Spritzenpumpe wurde bei Raumtemperatur, über 2 Stunden, MDA (2.5 mmol, 252 mg) zur Suspension von Rhodium-Katalysator **118** (0.5 mol%) in absolutem Benzol (5.5 mL, 50 mmol) gegeben. Nach Beendigung der Reaktion (4 Stunden, IR-Kontrolle) wurde der Überschuss Benzol abdestilliert (50 °C/-190 mbar), man erhielt ein braunes Öl (305 mg). Die Ausbeute an literaturbekanntem **122**[164] wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und Naphthalin als internem Standard zu 31% bestimmt.

6.4.2 Katalysen mit Methyl-diazo(phenyl)acetat (Ph-MDA) (**123**)



E-, *Z*-1,2-Diphenylcyclopropancarbonsäuremethylester (**124**)

Durchführung A

Die Diazokomponente **123** (277 mg, 1.6 mmol) wurde zusammen mit Styrol (1100 mg, 10.6 mmol) und dem Katalysator **78** (7 mg, 5 μmol) in absolutem Dichlormethan (5 mL) im verschlossenen Gefäß über Nacht bei 50 °C gerührt.

Nach dem Entfernen von Lösemittel und Styrol wurde das Gemisch über eine Lobar-Säule (LiChroprep Si60, Größe B, 0.040-0.063 mm; 254 nm) mit Ethylacetat/Cyclohexan (1/10), 3 mL/min) (R_F = 0.7, SiO_2, Ethylacetat/Cyclohexan = 1/9) getrennt. Es konnte das *E*-Isomer[165] von **124** (285 mg, 884 μmol, 55%) als farbloses Öl, welches langsam kristallisierte, isoliert werden.

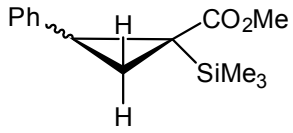
Durchführung B

Durchführung wie in Durchführung A mit Diazokomponente **123** (229 mg, 1.3 mmol), Styrol (1170 mg, 11.3 mmol) und Katalysator **91** (3.5 mg, 3 μmol). Die Ausbeute wurde direkt im Gemisch mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt.[165] Der Enantiomerenüberschuss wurde nach Abtrennen des Cyclopropans mittels chiralem Shiftreagenz **134** oder HPLC ermittelt (Regis, (*S*,*S*) Whelk-O1 (250 x 4.6 mm), mit *n*-Hexan/Isopropylalkohol (98/2) bei 1 mL/min; 200 nm). Die Retentionszeiten für das *E*-Isomer sind t_{R_1} = 8.37 min, t_{R_2} = 9.71 min, für das *Z*-Isomer t_{R_1} = 7.83 min, t_{R_2} = 10.94 min) Man erhielt 74% (ee = 6%) *E*-Isomer, 5% (ee nicht bestimmt) *Z*-Isomer und 13% der nicht umgesetzten Diazoverbindung **123**.

Durchführung C

Die Diazokomponente **123** (183 mg, 1.0 mmol) wurde zusammen mit Styrol (1100 mg, 10.6 mmol) und dem Katalysator **90** (11 mg, 12 μmol) in absolutem $C_2H_4Cl_2$ (4 mL) im verschlossenen Gefäß 2 Tage bei 80 °C gerührt. Nach dem Reaktionsende (IR-Kontrolle) und dem Entfernen vom Lösemittel sowie Styrol wurde die Ausbeute zu 52% bestimmt[165] mit einem *E*/*Z*-Verhältnis von 77:23 (ee: *E* = 7%, *Z* = 4%).

6.4.3 Katalyse mit Methyl-diazo(trimethylsilyl)acetat (TMS-MDA) (**135**)



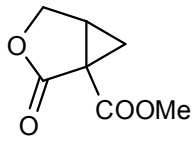
E-, *Z*-2-Phenyl-1-trimethylsilyl-1-cyclopropancarbonsäuremethylester (**138**)

TMS-MDA (**135**) (176 mg, 1 mmol) wurde zusammen mit Styrol (1050 mg, 10 mmol) und Katalysator **78** (6.8 mg, 5 μmol) in absolutem $C_2H_4Cl_2$ (2 mL) für 3 Tage bei 70 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wurden

Lösemittel und Styrol bei 100 °C/190 mbar entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (30 g) mit Diethylether/Petrolether (1/9) aufgetrennt. Man erhielt das Cyclopropan **138** in 60% Ausbeute mit einem *E*/*Z*-Verhältnis von 65:35. Die Isomerenzuordnung wurde auf der Basis von Literaturangaben [61] vorgenommen.

6.5 Intramolekulare Cyclopropanierungskatalyse

6.5.1 Katalysen mit Allyl-methyl-diazomalonat (**102**)

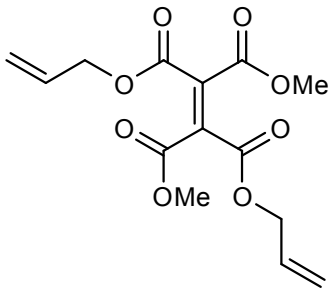


Methyl-2-oxo-3-oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-1-carboxylat (**125**)

Durchführung A

Die Diazoverbindung **102** (195 mg, 1.1 mmol) wurde zusammen mit dem Katalysator **78** (6.8 mg, 5 μmol) in absolutem $C_2H_4Cl_2$ (3 mL) bei 90 °C im geschlossenen Gefäß 2 Tage gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wurde das Lösemittel bei 60 °C/170 mbar entfernt und die Produkte über 30 g Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (5/1) getrennt. Durch Vergleich mit Literaturdaten[166] konnte eine Fraktion dem Cyclopropan **125** (5% Ausbeute) zugewiesen werden. Die Fraktion mit den *E*- und *Z*-Dimeren, mit 18% Ausbeute, wurde per präparativer HPLC (Säule: Varian, Dynmax 250 x 21.4 mm, Microsorb 100-5 Si, Eluens: Petrolether/Diethylether (80/20 → 95/5, innerhalb 20 min); 254 nm) weiter aufgetrennt (*E*-Dimer: t_R = 11.3 min, *Z*-Dimer: t_R = 13.3 min).

E-Dimer (farblose Nadeln, aus *n*-Pentan):
Smp.: 58 °C (2 °C/min).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.85 (s, 6 H, O*Me*), 4.76 (d, *J* = 5.6 Hz, 4 H, C*H*$_2$), 5.28-5.39 (m, 4 H, C*H*$_2$), 5.88-5.98 (m, 2 H, C*H*) ppm.
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 53.3, 67.1, 119.3, 130.8, 135.4, 161.9 (*C*=O), 162.5 (*C*=O) ppm.
MS (CI+): *m/z* (%) = 313 (54) $[M + H]^+$, 281 (21) $[M - OMe]^+$, 255 (100) $[M - O\text{-Allyl}]^+$.



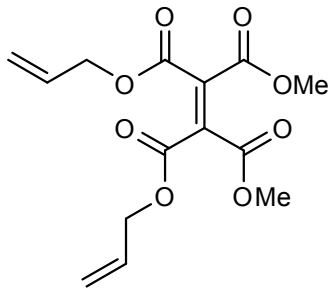
E-1,2-Diallyl-1,2-dimethylethen-1,1,2,2-tetracarboxylat (**126**)

Z-Dimer (farbloses Öl):

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.85 (s, 6 H, O*Me*), 4.74 (d, *J* = 5.6 Hz, 4 H, CH_2), 5.27-5.38 (m, 4 H, CH_2), 5.87-5.97 (m, 2 H, C*H*) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 53.3, 67.1, 119.3, 130.8, 135.4, 161.8 (*C*=O), 162.6 (*C*=O) ppm.

MS (CI+): *m/z* (%) = 313 (64) $[M + H]^+$, 281 (37) $[M - OMe]^+$, 255 (100) $[M - O\text{-}Allyl]^+$.

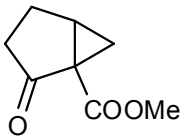


Z-1,2-Diallyl-1,2-dimethylethen-1,1,2,2-tetracarboxylat (**127**)

Durchführung B

Durchführung wie in A mit Diazoverbindung **102** (162 mg, 880 μmol) und Katalysator **91** (8 mg, 6 μmol). Die Ausbeute wurde nach Entfernen des Lösemittels direkt per NMR[166], mit Naphthalin als Standard, bestimmt. Die Ausbeute betrug für das Cyclopropan **125** 11% (ee = 8%) und für die Dimere 86%. Zur ee-Bestimmung wurde das Naphthalin auf einer kurzen Kieselgelsäule mit Petrolether entfernt und die Enantiomere per HPLC getrennt (Säule: phenomenex, Lux 5u Cellulose-2, 250 x 4.6 mm, Eluens: Methanol/Wasser (40/60); 195 nm), t_{R_1} = 9.82 min, t_{R_2} = 10.78 min.

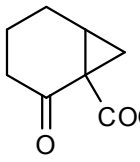
6.5.2 Katalyse mit Methyl-2-diazo-3-oxohept-6-enoat (**107**)



Methyl-2-oxo-bicyclo[3.1.0]hexan-1-carboxylat (**128**)

Die Ausführung erfolgte wie in 6.5.1 Durchführung A beschrieben, mit der Diazoverbindung **107** (182 mg, 1 mmol) und Katalysator **78** (6.9 mg, 5 μmol). Die Ausbeute wurde per NMR nach dem Entfernen des Lösemittels bestimmt.[143b, 167] Für das Cyclopropan betrug sie 62% und für die Dimere 37%.

6.5.3 Katalyse mit Methyl-2-diazo-3-oxooct-7-enoat (**106**)



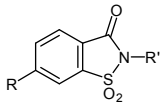
Methyl-2-oxo-bicyclo[4.1.0]heptan-1-carboxylat (**129**)

Die Ausführung erfolgte wie in 6.5.1 Durchführung A beschrieben, mit der Diazoverbindung **106** (198 mg, 1 mmol) und Katalysator **78** (6.8 mg, 5 μmol). Das komplexe Produktgemisch konnte auf einer Kieselgelsäule (50 g, Ethylacetat/-Cyclohexan (1/2)) nur unvollständig getrennt werden. Die Ausbeute wurde per NMR[167, 168] aus den Fraktionen mit Naphthalin als Standard bestimmt. Für das Cyclopropan betrug sie 12%.

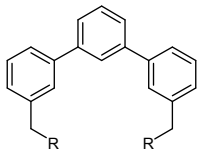
7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

(*R*,*R*)-*Jacobsen*-Katalysator	(1*R*,2*R*)-(-)-[1,2-Cyclohexandiamino-*N*,*N*'-bis(3,5-di-*t*-butylsalicyliden)]mangan(III)chlorid
[BMIm]PF_6	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat
abs.	absolut (getrocknet, destilliert)
acac	Acetylacetonat
acs	Acesulfamat
Äquiv.	Äquivalente
biTISP	phenylverbrücktes Bis-*N*-2,4,6-triisopropylphenylsulfonylprolinat
Bn	Benzyl
BOC	*tert*-Butoxycarbonyl
$C_2H_4Cl_2$	1,2-Dichlorethan
CI+	chemische Ionisation, Positivmodus
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DOSP	*N*-Dodecylphenylsulfonylprolinat
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
EDA	Ethyl-diazoacetat
ee	enantiomeric excess, Enantiomerenüberschuss
ESI+	Elektrospray-Ionisation, Positivmodus
esp	„*Espino*“
MDA	Methyl-diazoacetat
NBS	*N*-Bromsuccinimid
OTf	Trifluormethansulfonat
pin	Pinakol
pinB	(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)
piv	Pivalat
R,*R*-dpti	*R*,*R*-Diphenyl-*N*-triflylimidazolidinon
sac	Saccharinat
TFA	Trifluoressigsäure
T_g	Glaspunkt

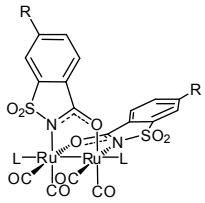
8 STRUKTURVERZEICHNIS



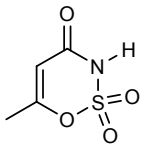
46a R=Br, R'=H
46b R=Br, R'=Bn
46c R=Bpin, R'=Bn
46d R=$B(OH)_2$, R'=Bn
46e R=COOH, R'=H
46g R=COOMe, R'=H



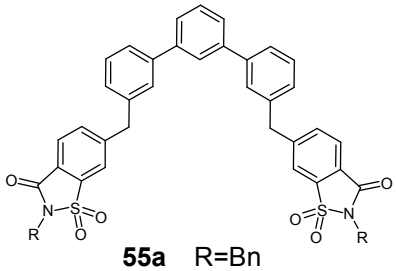
48 R=H
48a R=Br



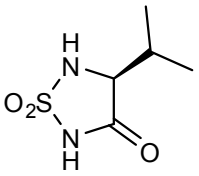
70 R=H, L=CO
73 R=H, L=ACN
76 R=Br, L=CO
80 R=H, L=PPh_3
83 R=Br, L=PPh_3



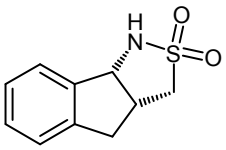
47a



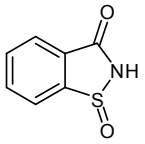
55a R=Bn
55b R=H



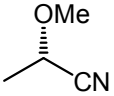
58



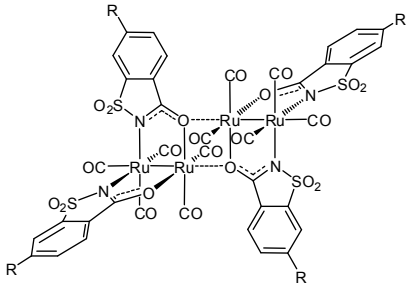
62



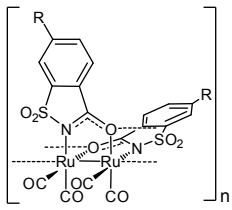
64



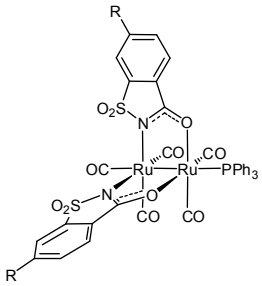
69



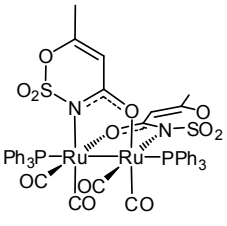
71 R=Br
72 R=COOMe
78 R=H



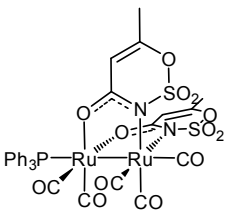
74 R=Br
79 R=H



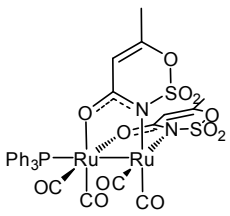
81 R=H
82 R=Br



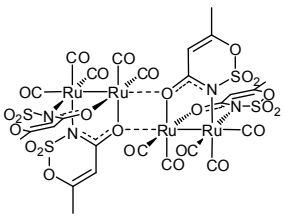
84



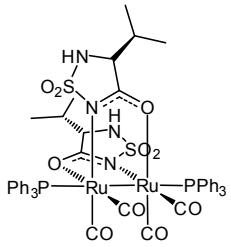
85



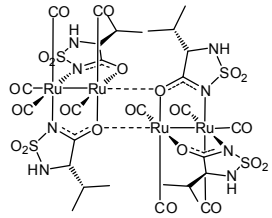
86



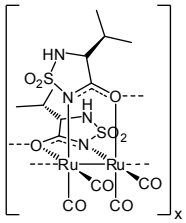
87



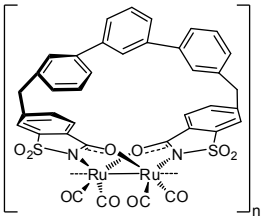
90



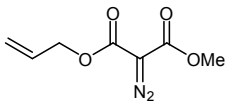
91



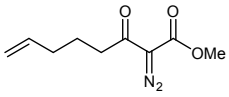
92



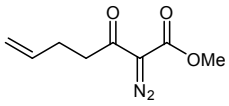
94



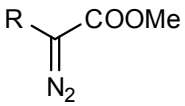
102



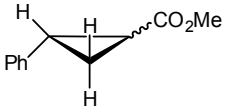
106



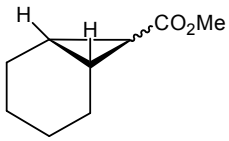
107



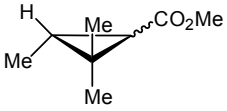
111 R=H
123 R=Ph
135 R=SiMe$_3$



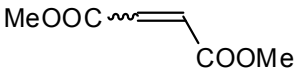
112



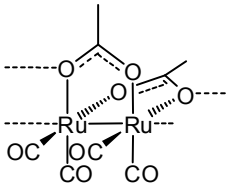
113



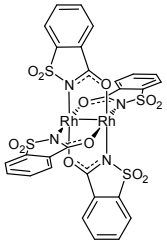
114



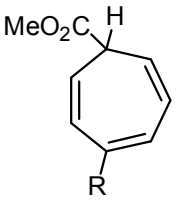
115, **116**



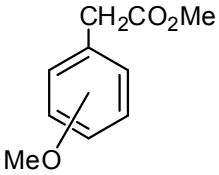
117



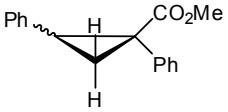
118



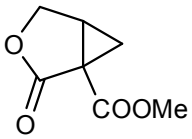
120 R=OMe
122 R=H



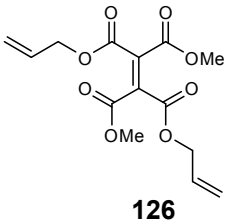
121



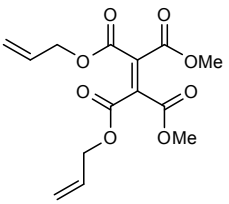
124



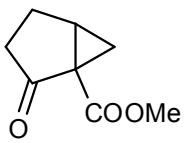
125



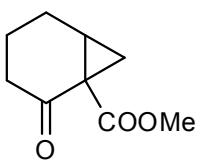
126



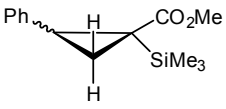
127



128



129



138

9 LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. von Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 1888-1891.
[2] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2230-2231.
[3] A. Loose, *J. prakt. Chem.* **1909**, *79*, 505-510.
[4] L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 23-59.
[5] a) M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **1984**, *3*, 53-61.
b) M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919-939.
[6] a) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091-1160.
b) M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1998**.
c) A. D. Zotto, W. Baratta, P. Rigo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, *21*, 3079-3081.
[7] a) D. S. Wulfman, B. Poling, *Reactive Intermediates*, *Vol. 1* (Ed.: R. A. Abramovitch), Plenum, New York, **1980**, S. 321.
b) D. S. Wulfman, G. Linstrumelle, C. F. Cooper, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Vol. 2* (Ed.: S. Patai), Wiley, New York, **1998**, Chapter 18.
[8] a) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263-309.
b) G. Maas, M. Alt, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 7435-7444.
[9] A. D. Zotto, W. Baratta, F. Miani, G. Verardo, P. Rigo, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *22*, 3731-3735.
[10] a) V. K. Aggarwal, J. G. Ford, A. Thompson, R. V. H. Jones, M. C. H. Standen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7004-7005.
b) A. Solladié-Cavallo, A. Diep-Vohuule, T. Isarno, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1824-1827; A. Solladié-Cavallo, A. Diep-Vohuule, T. Isarno, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1689-1691.
c) V. K. Aggarwal, H. W. Smith, G. Hynd, R. V. H. Jones, R. Fieldhouse, S. E. Spey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, *19*, 3267-3276.
[11] a) L. Liu, Y. Song, H. Li, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1047-1049.
b) E. Ihara, N. Haida, M. Lio, K. Inoue, *Macromolecules* **2003**, *36*, 36-41.
c) E. Ihara, M. Fuyioka, N. Haida, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2101-2108.
d) D. G. H. Hetterscheid, C. Hendriksen, W. I. Dzik, J. M. M. Smits, E. R. E. Eck, T. G. Bloemberg, B. D. Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9746-9752.
e) E. Ihara, A. Nakada, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6440-6444.
f) E. Ihara, M. Kida, M. Fujioka, N. Haida, T. Itoh, K. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1536-1545.
g) A. F. Noels, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1228-1230.; A. F. Noels, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1208-1210.
h) E. Jellema, A. L. Jongerius, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1706-1723.
[12] G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 75-253.
[13] a) D. Tanner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 625-646; D. Tanner *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 599-619.

b) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2742-2753.
c) M. Moran, G. Bernadinelli, P. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 2048-2052.
d) K. G. Rasmussen, K. A. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1287-1287.
e) M. P. Doyle, W. Hu, D. J. Timmons, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 933-935.
[14] a) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds: Properties and Synthesis,* Academic Press Inc. London, **1985**.
b) G. Maas, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8332-8341; G. Maas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8186-8195.
[15] a) H. N. C. Wong, M.-Y. Hon, C.-W. Tse, Y.-C. Yip, J. Tanko, T. Hudlicky, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 165-198.
b) L. A. Wessjohann, W. Brandt, T. Thiemann, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1625-1648.
[16] P. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5376-5381.
[17] a) S.-B. Park, H. Nishiyama, Y. Itoh, K. Itoh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1315-1316.
b) S.-B. Park, M. Sakata, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 303-306.
c) H. Nishiyama, K. Aoki, H. Itoh, T. Iwamura, N. Sakata, O. Kurihara, Y. Motoyama, *Chem. Lett.* **1996**, 1071-1072.
d) E. Galardon, P. Le Maux, G. Simonneaux, *Chem. Commun.* **1997**, 927-928.
e) H. M. Lee, C. Bianchini, G. Jia, P. Barbaro, *Organometallics* **1999**, *18*, 1961-1966.
f) C.-M. Che, J. S. Huang, F.-W. Lee, Y. Li, T.-S. Lai, H.-L. Kwong, P.-F. Teng, W.-S. Lee, W.-C. Lo, S. M. Peng, Z.-Y. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4119-4129.
g) Q.-H. Deng, J. Chen, J.-S. Huang, S. S.-Y. Chui, N. Zhu, G.-Y. Li, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10707-10712.
[18] A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petiniot, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 695-702.
[19] G. Maas, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 183-190.
[20] C. P. Casey, S. W. Polichnowsky, A. J. Schusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282-7292.
[21] K. C. Brown, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8336-8338.
[22] H. M. L. Davies, P. R. Bruzinski, D. H. Lake, N. Kong, M. J. Fall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6897-6907.
[23] a) D. T. Nowlan III, T. M. Gregg, H. M. L. Davies, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15902-15911.
b) D. T. Nowlan III, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6190-6191.
[24] Y. Lou, M. Horikawa, R. A. Kloster, N. A. Hawryluk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8916-8918.
[25] P. Lahuerta, M. A. Ubeda, J. Payá, S. García-Granda, F. Gomez-Beltrán, A. Anillo, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *205*, 91-97.
[26] a) J. A. S. Howell, *Dalton Trans.* **2007**, 1104-1114.
b) J. A. S. Howell, *Dalton Trans.* **2007**, 3798-3803.
[27] O. Silberrad, C. S. Roy, *J. Chem. Soc., Trans.* **1906**, *89*, 179-182.
[28] H. Nozaki, S. Moriuti, M. Yamabe, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 59-63.

[29] W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1135-1140.
[30] R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300-3310.
[31] R. G. Salomon, M. F. Salomon, T. R. Heyne, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 756-760.
[32] G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *650*, 1-20.
[33] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726-728.
[34] R. Paulissen, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1465-1466.
[35] A. J. Hubert, A. F. Noels, A. J. Anciaux, P. Teyssié, *Synthesis* **1976**, 600-601.
[36] R. Paulissen, H. Reimlinger, E. Hayez, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *29*, 2233-2236.
[37] W. H. Tamblyn, S. R. Hoffmann, M. P. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, C64-C68.
[38] D. P. Graddon, S. Rochani, H. Way, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 87-90.
[39] a) N. C. Baenziger, G. F. Richards, J. R. Doyle, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 924-926.
b) D. A. Aikens, R. C. Murray, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 539-543.
c) Y. Wakatsuki, S. Nozakura, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3426-3429.
d) F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 163-190.
[40] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 5239-5244.
[41] T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1839-1844.
[42] a) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfalz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1028-1029; H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfalz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1005-1006.
b) H. Fritschi, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfalz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541-1552.
c) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfalz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553-1565.
[43] a) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005-6008.
b) R. E. Lowenthal, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7373-7376.
[44] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfalz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232-240.
[45] R. Paulissen, E. Hayez, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 607-608.
[46] a) S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 960-962.
b) R. S. Drago, S. P. Tanner, R. M. Richman, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2897-2903.
c) R. S. Drago, J. R. Long, R. Cosmano, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2920-2927.
d) R. S. Drago, J. R. Long, R. Cosmano, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2196-2202.
[47] J. Esteban, J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, M. Moragues, J. Soto, F. Sancenón, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5054-5057; J. Esteban, J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, M. Moragues, J. Soto, F. Sancenón, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4934-4937.
[48] a) M. P. Doyle, M. R. Colsman, M. S. Chinn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3684-3685.

b) M. P. Doyle, S. N. Mahapatro, A. C. Coughey, M. S. Chinn, M. R. Colsman, N. K. Harn, A. E. Redwine, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3070-3072.
c) M. P. Doyle, K. G. High, C. L. Nesloney, T. W. Clayton, Jr., J. Lin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1225-1226.
[49] a) S. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2709-2712.
b) C. G. Espino, K. W. Fiori, M. Kim, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15378-15379.
[50] H. M. L. Davies, M. G. Coleman, D. L. Ventura, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4971-4974.
[51] P. Panne, A. DeAngelis, J. M. Fox, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2987-2989.
[52] M. L. Rosenberg, A. Krivokapic, M. Tilset, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 547-550.
[53] M. P. Doyle, K.-L. Loh, K. M. DeVries, M. S. Chinn, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 833-836.
[54] a) Y. Lou, T. P. Remarchuk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14223-14230.
b) C. J. Welch, Q. Tu, T. Wang, C. Raab, P. Wang, X. Jia, X. Bu, D. Bykowski, B. Hohenstaufen, M. P. Doyle, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 821-825.
[55] a) M. P. Doyle, S. B. Davies, W. Hu, *Chem. Commun.* **2000**, 867-868.
b) M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9253-9260.
[56] R. Sambasivan, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9289-9291.
[57] T. Nishimura, Y. Maeda, T. Hayashi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7482-7485; T. Nishimura, Y. Maeda, T. Hayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7324-7327.
[58] a) A. Demonceau, A. F. Noels, E. Saive, A. J. Hubert, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 123-132.
b) A. F. Noels, A. Demonceau, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 602-609.
c) A. F. Noels, D. Jan, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1206-1211.
[59] G. R. Crooks, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2761-2766.
[60] M. Spohn, T. Vogt, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 1373-1380.
[61] G. Maas, T. Werle, M. Alt, D. Mayer, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 881-888.
[62] T. Werle, G. Maas, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 37-40.
[63] J. Seitz, Dissertation, Universität Ulm, **2002**.
[64] P. L. Andreu, J. A. Cabeza, V. Riera, Y. Jeannin, D. Miguel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2201-2206.
[65] a) T. Werle, L. Schäffler, G. Maas, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5562-5569.
b) L. Schäffler, S. Buck, G. Maas, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 109-122.
[66] S. F. Colson, S. D. Robinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1919-1924.
[67] C.-D. Leger, G. Maas, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 573-578.
[68] H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1247-1262.
[69] I. J. Munslow, K. M. Gillespie, R. J. Deeth, P. Scott, *Chem. Commun.* **2001**, 1638-1639.
[70] a) W. C. Lo, C.-M. Che, K.-F. Cheng, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1997**, 1205-1206.
b) M. Frauenkron, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7175-7176.

[71] V. D. M. Hoang, P. A. N. Reddy, T.-J. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8014-8017.
[72] a) T. Ushida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1793-1795.
b) T. Ushida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1163-1165.
c) T. Ushida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3501-3509.
[73] a) Z. Zheng, X. Yao, C. Li, H. Chen, X. Hu, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2847-2849.
b) C. Bonaccorsi, A. Mezzetti, *Organometallics* **2005**, *24*, 4953-4960.
[74] a) T. Fukuda, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7201-7208.
b) M. P. Doyle, *Angew. Chem.* **2008**, *121*, 864-866; M. P. Doyle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 850-852.
c) A. Prieto, M. R. Fructos, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, P. Pérez-Galán, N. Delpont, A. M. Echavarren, *Tetrahedron* **2008**, *65*, 1790-1793.
[75] J. R. Denton, K. Cheng, H. M. L. Davies, *Chem. Commun.* **2008**, 1238-1240.
[76] F. González-Bobes, M. D. B. Fenster, S. Kiau, L. Kolla, S. Kolotuchin, M. Soumeillant, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 813-816.
[77] A. Caballero, A. Prieto, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1137-1144.
[78] H. M. L. Davies, D. K. Hutcheson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7243-7246.
[79] D. C. Wynne, M. M. Olmstead, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7638-7647.
[80] T. Large, Zulassungsarbeit, Universität Ulm, **2006**.
[81] A. Endres, G. Maas, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3999-4005.
[82] A. F. Cotton, T. Ren, J. L. Eglin, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2552-2558.
[83] C. Fahlberg, I. Remsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 469-473.
[84] a) K. Clauss, H. Jensen (Hoechst AG), DE 2001017, **1970**.
b) K. Clauss, H. Jensen, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 965-973; K. Clauss, H. Jensen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 869-876.
[85] H. Hart, P. Rajakumar, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1313-1336.
[86] C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162-3165.
[87] S.-K. Kwon, M.-S. Park, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.* **1996**, *46*, 967-971.
[88] D. Hellwinkel, R. Lenz, F. Lämmerzahl, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2073-2084.
[89] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396-3399; A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333-3336.
[90] M. J. I. Andrews, P. Edwards, M. S. Chambers, W. Schmidt, J. A. Clase, G. Bar, K. L. Hirst, A. MacLeod (GALAPAGOS N. V.), WO 2007/138072, **2006**.
[91] Y. Hu, Z.-C. Chen, Z.-G. Le, Q.-G. Zheng, *J. Chem. Res.* **2004**, 276-278.
[92] J. E. Semple, D. Rideout, R. F. Nutt, M. Shernderovich, J. Wang, S. Mylvaganam, F. Wu, C.-Y. Tsai, V. Yalamoori, C. J. Loweth (CENGENT THERAPEUTICS, INC.), WO 2006/9876, **2006**.
[93] L. Xu, H. Shu, Y. Liu, S. Zhang, M. L. Trudell, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7902-7910.
[94] J. R. Falck, M. Bondlela, S. K. Venkataraman, D. Srinivas, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7148-7150.
[95] C. Subramanyam, M. R. Bell (Sterling Winthrop Inc.), US 5306818, **1994**.
[96] a) T. A. Aslanov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, *76*, 330-331.
b) T. A. Aslanov, U. M. Mamedli, A. M. Guliev, *Russ. J. Appl. Chem.* **2005**, *78*, 441-442.
[97] T. Zincke, I. Greune, *Liebigs Ann. Chem.* **1922**, *427*, 221-255.
[98] J. A. Jesurun, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2286-2298.
[99] M. A. Brook, T. H. Chan, *Synthesis* **1983**, 201-203.

[100] H. K. Vorreither, E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 216-219.
[101] G. W. Muller, G. E. DuBois, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4471-4473.
[102] a) G. Dewynter, N. Aouf, Z. Regainia, J.-L. Montero, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 993-1004.
b) J. M. Dougherty, D. A. Probst, R. E. Robinson, J. D. Moore, T. A. Klein, K. A. Snelgrove, P. R. Hanson, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9781-9790.
[103] J. Lee, Y.-L. Zhong, R. A. Reamer, D. Askin, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4175-4177.
[104] T. Chiyoda, K. Iida, K. Takatori, M. Kajiwara, *Synlett* **2000**, *10*, 1427-1428.
[105] M. Shimizu, H. Kikumoto, T. Konakahara, Y. Gama, I. Shibuya, *Heterocycles* **1999**, *51*, 3005-3012.
[106] M. Palucki, P. Hanson, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7111-7114.
[107] H. Okamura, C. Bolm, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1305-1307.
[108] a) P.A. Levene, R. E. Marker, *J. Biol. Chem.* **1933**, *102*, 297-302.
b) B. L.Mylari, P. J. Oates, D. A. Beebe, N. S. Brackett, J. B. Coutcher, M. S. Dina, W. J. Zembrowski, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2695-2700.
[109] B. Therrien, G. Süss-Fink, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2639-2664.
[110] a) L. Schäffler, B. Müller, G. Maas, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 970-977.
b) L. Schäffler, Dissertation, Universität Ulm, **2006**.
[111] S. Buck, G. Maas, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2774-2784.
[112] zum Beispiel:
a) S. Z. Haider, K. M. A. Malik, K. J. Ahmed, H. Hess, H. Riffel, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 21-27.
b) F. A. Cotton, G. E. Lewis, C. A. Murillo, W. Schwotzer, G. Valle, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4038-4041.
c) W. Henderson, B. K. Nicholson, L. J. McCaffrey, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 145-148.
[113] V. T. Yilmaz, S. Guney, W. T. A. Harrison, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 403-407.
[114] zum Beispiel:
a) E.J. Baran, *Quim. Nova* **2005**, *28*, 326-328.
b) G. Jovanovski, A. Hergold-Brundić, O. Grupče, D. Matković-Čalogović, *J. Chem. Crystallogr.* **1999**, *29*, 233-237.
c) P. Naumov, G. Jovanovski, *Acta Chim. Slov.* **1999**, *46*, 389-404.
[115] a) C. Näther, T. Hauck, H. Bock, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1244-1246.
b) P. Naumov, G. Jovanovski, S.-Z. Hu, I.-H. Suh, I. A. Razak, S. Chantrapromma, H.-K. Fun, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2001**, *57*, 1016-1019.
c) L. R. Falvello, J. Gomez, I. Pascual, M. Tomás, E. P. Urriolabeitia, A. J. Schultz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4455-4463.
d) E. J. Baran, C. C. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 85-89.
e) V. T. Yilmaz, S. Hamamci, C. Kazak, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3885-3888.
[116] a) F. A. Cotton, L. R. Falvello, W. Schwotzer, C. A. Murillo, G. Valle-Bourrouet, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 89-96.
b) N. M. Alfaro, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2718-2723.
[117] C.-D. Leger, Dissertation, Universität Ulm, **2003**.
[118] T. Werle, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.
[119] H. Schumann, J. Opitz, J. Pickart, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 253-264.

[120] a) W. Beck, E. Ambach, U. Nagel, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 444-449.
b) H. Içbudak, A. Bulut, N. Çetin, C. Kazak, *Acta Cryst.* **2005**, *C61*, m1-m3.
c) A. Bulut, H. Içbudak, G. Sezer, C. Kazak, *Acta Cryst.* **2005**, *C61*, m228-m230.
d) H. Icbudak, Z. Heren, A. Uyanik, M. Odabasoglu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *82*, 303-306.
[121] A. N. Zhilyaev, I. V. Kuz'menko, T. A. Fomina, S. B. Katser, I. B. Baranovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1993**, *38*, 847-851.
[122] [$Ru_2(\mu$-**58**$)_2(CO)_5(PPh_3)$] (**90C**):
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.53 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 0.75 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 0.78 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 0.88 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H, C*H*$_3$), 1.76-1.82 (m, 2 H, C*H*Me$_2$), 3.81 (dd, *J* = 2.9 Hz, 7.2 Hz, 1 H, C*H*NH), 3.97 (dd, *J* = 3.3 Hz, 6.2 Hz, 1 H, C*H*NH), 4.86 (d, *J* = 6.3 Hz, 1 H, N*H*), 4.92 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H, N*H*), 7.41-7.51 (m, 15 H, C$H_{ar.}$) ppm; ^{31}P-NMR ($CDCl_3$): δ = 22.5 ppm.
[123] M. Rotem, I. Goldberg, U. Shmueli, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 185-212.
[124] a) G. Süss-Fink, G. Herrmann, P. Morys, J. Ellermann, A. Veit, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 263-273.
b) F. Neumann, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 139-150.
[125] M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 377-389.
[126] J. Esteban, P. Hirva, P. Lahuerta, M. Martínez, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8776-8784.
[127] a) J. A. Cabeza, C. Landazuri, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, C16-C20.
b) J. A. Cabeza, C. Landazuri, L. A. Oro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1093-1100.
[128] H. M. L. Davies, C. Venkataramani, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1403-1406.
[129] a) K. W. Fiori, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 562-568.
b) D. N. Zalatan, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7558-7559.
[130] J. Bickley, R. Bonar-Law, T. McGrath, N. Singh, A. Steiner, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 425-433.
[131] H. Staudinger, H. Becker, *Chem. Ber.* **1917**, *50*, 1016-1024.
[132] T. K. Hayes, R. Villani, S. M. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 5533-5543.
[133] S. N. Huckin, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1082-1087.
[134] A. M. P. Koskinen, L. Muñoz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 652-653.
[135] A. Salvini, P. Frediani, F. Piacenti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 185-195.
[136] a) P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, S.-E. Stiriba, M. A. Ubeda, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1751-1754.
b) T. D. Nelson, Z. J. Song, A. S. Thompson, M. Zhao, A. DeMarco, R. A. Reamer, M. F. Huntington, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1877-1881.
c) J. A. Miller, B. A. Gross, M. A. Zhuravel, W. Jin, S. T. Nguyen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3953-3957; J. A. Miller, B. A. Gross, M. A. Zhuravel, W. Jin, S. T. Nguyen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3885-3889.

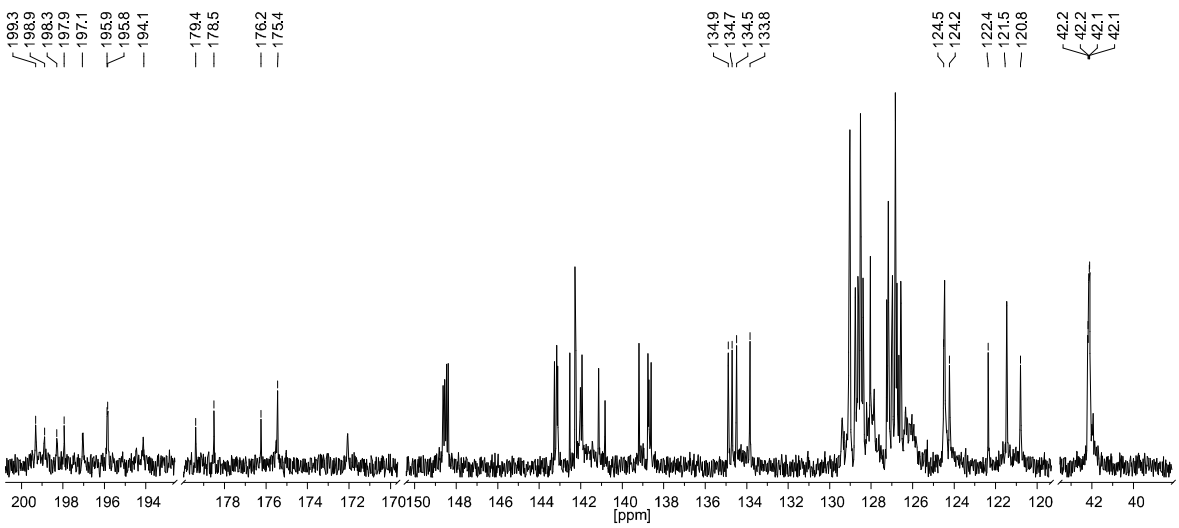
[137] a) N. Mandava, H. Finegold, *Spectrosc. Lett.* **1980**, *13*, 59-68.
b) A. J. Anciaux, A. Demonceau, A. F. Noels, A. J. Hubert, R. Warin, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 873-876.
[138] M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, C. Charnsangavej, M. A. Longoria, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4129-4132.
[139] G. Maas, M. Alt, D. Mayer, U. Bergsträsser, S. Sklenak, P. Xavier, Y. Apeloig, *Organometallics* **2001**, 4607-4615.
[140] M. Grohmann, S. Buck, L. Schäffler, G. Maas, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2203-2211.
[141] A. M. P. Koskinen, H. Hassila, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4479-4480.
[142] H. Takeda, M. Honma, R. Ida, T. Sawada, M. Nakada, *Synlett* **2007**, *4*, 579-582.
[143] a) D. F. Taber, J. C. Amedio, Jr., R. G. Sherrill, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3382-3384.
b) Y.-H. Lim, K. F. McGee, Jr., S. McN. Sieburth, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6535-6538.
[144] J. Fien, W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2352-2355; J. Fien, W. Kirmse, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2232-2234.
[145] G. M. Sheldrick, SHELX-97 - Programm für das Lösen und Verfeinern von Kristallstrukturen von Beugungsdaten, Universität Göttingen, Göttingen (Germany), **1997**.
[146] W.L.F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals, 5th Ed.*, Butterworth-Heinemann, Woburn, Massachusetts, USA, **2003**.
[147] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
[148] J. DuPont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, *Org. Syn.* **2002**, *79*, 236-243.
Die beim Trocknen bei 200 °C/0.001 mbar, 2 Stunden von hellgrün nach orange verfärbte IL wurde zusätzlich mit Aluminiumoxid 90 aktiv neutral entfärbt.
[149] M. M. Wegner, Dissertation, Universität München, **2009**.
[150] a) A. Mantovani, S. Cenini, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 47-48.
b) C. R. Eady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 383-392.
[151] N. E. Searle, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, Wiley, New York, **1963**, S. 424.
IR (NaCl): ν = 3103 w, 2957 w, 2851 w, 2115 s, 1701 m, 1438 m, 1371 m, 1341 w, 1249 m, 1200 m, 1158 w, 1047 m, 1003 m, 935 w, 846 w, 743 m, 644 w cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.68 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 4.72 (s, 1 H, C*H*) ppm; ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 45.8, 51.6, 166.9 ppm.
[152] NMR: W.-Y. Yu, Y.-T. Tsoi, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 469-472.
IR: A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, I. Lenoir, H. Tone, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8260-8263.
[153] T. Allspach, H. Gümbel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 33-39.
Methyl-diazo(trimethylsilyl)acetat (**135**).
Bestätigt durch Vergleich mit [153]: IR (NaCl): ν = 2957 m, 2903 w, 2092 vs (C=N_2), 1695 vs (C=O), 1436 m, 1275 vs, 1213 s, 1080 m, 966 w, 911 w, 845 vs, 765 m, 699 w, 629 w cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.24 (s, 9 H, Si(C*H*$_3$)$_3$), 3.72 (s, 3 H, OC*H*$_3$) ppm; ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = -1.6 ($SiMe_3$), 51.7 (OMe), 169.7 (*C*=O) ppm.

[154] R. E. Strube, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, Wiley, New York, **1957**, S. 34. Monomethyl-malonat: IR, NMR in S. Niwayama, H. Cho, *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 508-510.
[155] a) T. A. K. Al-Allaf, L. J. Rashan, A. S. Abu-Surrah, R. Fawzi, M. Steimann, *Transition Met. Chem.* **1998**, *23*, 403-406.
b) T. A. K. Al-Allaf, H. Schmidt, K. Merzweiler, C. Wagner, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *678*, 48-55.
[156] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 107-109.
[157] nach einer Hausvorschrift:
p-Toluol-4-sulfonylchlorid (1 Äquiv.) wurde in Aceton (2.5 mL/mmol) gelöst. Unter Eisbadkühlung wurde Natriumazid (1 Äquiv.), in Wasser (0.3 mL/mmol) gelöst, langsam zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 0 °C wurde bei -20 °C durch Zugabe von Eiswasser (1.6 mL/mmol) ausgefällt und abgesaugt. Die Reinigung erfolgte durch dreimaliges Umfällen aus Aceton (0.3 mL/mmol) bei (-20) - (-10) °C durch langsames Zufließen lassen am doppelten Volumen Eiswasser (evt. mit Spatel an Kolbenwand kratzen). Der weiße Niederschlag wurde bei 0 °C am Feinvakuum getrocknet.
[158] a) R. C. Roemmele, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2367-2371.
b) M. Katohgi, H. Togo, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7481-7486.
[159] B. Dakova, T. Martens, M. Evers, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4525-4530.
[160] D. Craig, F. Grellepois, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 463-465.
[161] R. V. Anand, S. Baktharaman, V. K. Singh, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3356-3359.
[162] S. N. Huckin, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1082-1087.
[163] I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1983**, *16*, 3895-3914.
[164] I. Pikulik, R. F. Childs, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1818-1828.
[165] a) R. Huisgen, R. Sustmann, K. Bunge, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1324-1339.
b) W. A. J. Starmans, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 629-636.
c) H. M. L. Davies, G. H. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1233-1236.
d) C.-D. Lu, H. Liu, Z.-Y. Chen, W.-H. Hu, A.-Q. Mi, *Chem. Commun.* **2005**, *20*, 2624-2626.
[166] M. C. Pirrung, S. E. Dunlap, U. P. Trinks, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1301-1310.
[167] J. Cossy, N. Furet, S. BouzBouz, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11751-11764.
[168] D. Yang, Q. Gao, C.-S. Lee, K.-K. Cheung, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3271-3274.

10 ANHANG

10.1 NMR-Spektren

Abbildung 18. ^{13}C-NMR-Spektren von Komplex **93** ($CDCl_3$, 125.77 MHz, 325 K, 3072 scans).



10.2 Kristallstrukturdaten

Tabelle 14. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Compound	**70**	**73**•(*p*-Xylol)	**81**•CH_2Cl_2	**80**•3 CH_2Cl_2
Empirical formula	$C_{20}H_8N_2O_{12}Ru_2S_2$	$C_{30}H_{24}N_4O_{10}Ru_2S_2$	$C_{38}H_{25}Cl_2N_2O_{11}PRu_2S_2$	$C_{57}H_{44}Cl_6N_2O_{10}P_2Ru_2S_2$
Formula weight	734.54	866.79	1053.73	1457.90
T [K]	295(2)	173(2)	193(2)	220(2)
Crystal size [mm^3]	0.38 x 0.31 x 0.38	0.54 x 0.23 x 0.08	0.54 x 0.38 x 0.27	0.43 x 0.43 x 0.39
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a	7.8859(9)	13.4683(12)	12.8761(17)	15.9744(12)
b	14.7599(14)	16.610(2)	13.3784(19)	34.863(3)
c	21.367(3)	15.4014(14)	13.5354(18)	21.3787(17)
α	90	90	98.949(16)	90
β	97.569(16)	106.320(10)	112.109(15)	93.250(10)
γ	90	90	103.970(16)	90
V [$Å^3$]	2465.3(5)	3306.5(6)	2016.0(5)	11887.1(17)
Z	4	4	2	8
$\rho_{calc.}$ [g/cm^3]	1.979	1.741	1.736	1.629
μ (Mo Kα) [cm^{-1}]	14.62	11.02	10.87	9.61
θ Range [°]	2.37-23.99	2.16-25.95	2.39-26.00	1.94-24.13
Index ranges of *h*, *k*, *l*	-8/8, -16/16, -24/24	-15/16, -20/20, -18/17	-15/15, -16/16, -16/16	-18/18, -39/40, -24/24
Reflections collected	15159	12862	23873	76619
Independent reflections (R_{int})	3818 (0.1354)	3027 (0.0618)	7335 (0.0372)	18615 (0.0609)
Completeness to θ_{max} [%]	99.1	93.6	92.6	98.3
Absorption correction	None	None	None	None
Data/restraints/parameters	3818/0/343	3027/0/222	7335/0/523	18615/6/1478
Goodness-of-fit on F^2	0.911	0.963	1.069	0.802
Final *R* indices R_1, $wR_2^{a,b}$ [$I>2\sigma(I)$]	0.0527, 0.1082	0.0275, 0.0683	0.0257, 0.0658	0.0350, 0.0729
R indices R_1, $wR_2^{a,b}$ (all data)	0.0867, 0.1162	0.0337, 0.0703	0.0342, 0.0745	0.0776, 0.0814
Largest diff. peak and hole [e $Å^{-3}$]	0.756 and -0.745	0.632 and -1.345	1.194 and -0.903	0.798 and -0.895

Compound	**89A**	**90**	**96A**	**88**•H_2O
Empirical formula	$C_{16}H_{14}N_4O_{12}Ru_2S_2$	$C_{50}H_{48}N_4O_{10}P_2Ru_2S_2$	$C_{74}H_{52}N_2O_{10}P_2Ru_2S_2$	$C_{10}H_{28}O_{13}Ru_2S_5$
Formula weight	720.57	1193.12	1457.38	718.76
T [K]	190(2)	193(2)	190(2)	193(2)
Crystal size [mm^3]	0.42 x 0.42 x 0.23	0.52 x 0.26 x 0.21	0.23 x 0.23 x 0.19	0.38 x 0.23 x 0.08
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	triclinic	monoclinic
Space group	$I2/a$	$P2_12_12$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a	11.692(2)	19.6129(17)	13.806(3)	9.3191(9)
b	15.820(3)	16.8271(16)	13.840(3)	12.3364(10)
c	14.094(3)	8.7083(6)	18.252(4)	20.774(2)
α	90	90	108.84(2)	90
β	108.93(2)	90	108.32(2)	96.904(12)
γ	90	90	97.48(2)	90
V [$Å^3$]	2465.8(8)	2874.0(4)	3027.5(10)	2371.0(4)
Z	4	2	2	4
$\rho_{calc.}$ [g/cm^3]	1.941	1.379	1.599	2.014
μ (Mo Kα) [cm^{-1}]	14.61	7.08	6.88	17.71
θ Range [°]	2.00-25.35	2.08-25.93	2.23-25.02	2.20-25.92
Index ranges of h, k, l	-14/14, -18/19, -16/16	-23/24, -20/20, -9/9	-16/16, -16/16, -21/21	-11/11, -15/15, -25/25
Reflections collected	8969	22657	25402	19956
Independent reflections (R_{int})	2163 (0.0883)	5247 (0.0523)	10101 (0.0883)	4580 (0.0412)
Completeness to θ_{max} [%]	96.0	93.1	94.4	98.9
Absorption correction	Empirical (SHELXA)	Numerical	None	None
Data/restraints/parameters	2163/0/165	5247/1/321	10101/0/829	4580/0/295
Goodness-of-fit on F^2	0.935	1.008	0.834	1.026
Final R indices R_1, wR_2[a,b] [$I>2\sigma(I)$]	0.0375, 0.1017	0.0242, 0.0587	0.0542, 0.1113	0.0235, 0.0603
R indices R_1, wR_2[a,b] (all data)	0.0545, 0.1081	0.0275, 0.0611	0.1143, 0.1259	0.0276, 0.0617
Largest diff. peak and hole [e $Å^{-3}$]	0.607 and -0.584	0.312 and -0.407	1.181 and -0.478	1.166 and -0.610

[a] Refinement based on F^2 values.

[b] $R_1=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$; $wR_2=[\sum(w(F_o^2-F_c^2)^2)/\sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

DANKSAGUNG

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gerhard Maas, danke ich herzlichst für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für das interessante und vielseitige Dissertationsthema und die mir zugestandene Freiheit in dessen Bearbeitung, sowie für die Hilfe, Offenheit für Fragen und die unkomplizierte Art und das Lösen der Kristallstrukturen.

Herrn PD Dr. Richard Weihrich danke ich herzlich für das Erstellen des Zweitgutachtens.

Den Sekretärinnen des Instituts, Frau Nora Bendleder-Grimm und Frau Eva Englert, danke ich für die schnelle Bearbeitung allem verwaltungstechnischem und für manches nette Gespräch.

Der Dank geht auch an die Praktikanten, die ich während meiner Promotion betreuen durfte: Stefan Bucher, Christoph Lorenz, Emel Ay, Helena Derksen, Agagia Gill, Elena Schmidt.

Für die Hilfe nicht nur bei NMR-Problemen, danke ich herzlich Herrn Dr. Udo Werz und für die Durchführung der NMR-Messungen danke ich auch Herrn Ulrich Ziegler. Danke für die durchgeführten oder weitergeleiteten MS-Messungen an Herrn Dr. Markus Wunderlin, Markus Wilde, Dr. Ulrich Jäger (FH Aalen) und Felix Schulz (TUM). Frau Elvira Kaltenecker-Zeisberger danke ich für die IR-, DSC- und TGA-Messungen und manches liebe Gespräch. Dank an Herrn Bernhard Müller für die Kristallstrukturaufnahmen, sowie an Frau Margit Lang und Birgit Horn für die Elementaranalysen.

Den Mitarbeitern des kiz, der Universität Ulm, die ich während meiner Tätigkeit als Abteilungssystemadministrator kennen lernen durfte, danke ich herzlich für ihre Unterstützung, besonders Herrn Wulf Neuschwander. Den Mitarbeitern von VWR danke ich für die prompte Erledigung der Chemikalien- und Gerätebestellungen. Den Glasbläsern Herrn Konstantin Kraft und Katharina Seibel danke ich für die Reparatur und das Verwirklichen mancher Ideen, sowie der Wissenschaftlichen Werkstatt Feinwerktechnik und Elektronik der Universität Ulm.

Großer Dank geht auch an Herrn Dr. Lutz Schäffler für seine zielstrebige und schnelle Promotion, sowie an Herrn Dr. Marc Enßle, für das Aufdecken von Einsparungspotential bei anderen ☺.

Danke auch an meine Laborkollegin, Frau Susanne Steinhauser für den Telefondienst ☺ und für das Zusammensein.
Ich danke Herrn Dr. Holger Gerster für die aufopfernde Hilfe bei allen Fragen und Problemen und für das Bestellen von Chemikalien und Geräten, sowie für das Austesten meiner Standhaftigkeit ☺. Herrn Christian Tontsch danke ich für seine Kompetenz bei Gerätereparaturen und seinen Humor. Dank auch an Herrn Dr. Stefan Maurer, als Kommilitone und Labornachbarn und für manche „geheime“ Information ☺. Danke auch an Ahmed El Gokha für manch langes Gespräch und der Verbesserung meiner Englisch-Skills.

Danke an alle Abteilungsmitglieder, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben oder sie zumindest nicht verzögerten ☺.

Danke auch an Herrn Dr. Marcus Wegner und Herrn Dr. Florian Mögele für die Zeit im Institut Anorganische Chemie II und auch danach.

Meinen Studiums- und Promotionsbegleitern Frau Christine Steinle, Frau Antonia Schütz, Herrn Dr. Daniel Schühle, Herrn Dr. Thomas Brendgen und Herrn Dr. Markus Chlup, danke ich besonders für das mit Durchstehen der Strapazen und für die lustige und fruchtbare Runde beim Lösen der PC-Übungsaufgaben, sowie für die zahlreichen privaten Unternehmungen.

Meinen Eltern danke ich für die finanzielle Unterstützung während der ganzen Zeit und für das Verständnis für die Dauer dieses Projektes.

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ulm, den

.....
Stefan Buck

PUBLIKATIONEN UND PRÄSENTATIONEN

„Diruthenium(I,I) Catalysts for the Formation of β- and γ-Lactams via Carbenoid CH Insertion of α-Diazoacetamides“, M. Grohmann, S. Buck, L. Schäffler, G. Maas, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2203.

„Diruthenium(I,I) saccharinate complexes: Synthesis, molecular structure, and evaluation as catalysts for carbenoid reactions of diazoacetates“, S. Buck, G. Maas, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2774.

„6-Halogenopyridin-2-olato complexes with the diruthenium(2+) core: Equilibria between head-to-head and head-to-tail structures“, L. Schäffler, S. Buck, G. Maas, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 109.

„Two New Ruthenium(II) Complexes with Cyclometalated 2-Phenylpyridine Ligands“, G. Maas, L. Schäffler, S. Buck, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 977.

03/2006	*„Stereoselective Synthesis and Transformation of Small and Common Ring Compounds using Catalytic Methods“*, COST Action D24, Annual Meeting of WG 0008-02 in Valencia/Spanien (Vortrag)
03/2007	GDCh-JCF Frühjahrssymposium in Chemnitz (Posterbeitrag)
09/2007	GDCh Wissenschaftsforum Chemie in Ulm (Posterbeitrag)