



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
FAKULTÄT FÜR CHEMIE
FACHBEREICH ORGANISCHE CHEMIE

Katalytische Hydratisierung terminaler Alkine: Mechanistische Untersuchung CpRu⁺-basierter Katalysatorsysteme und systematisches Aktivitätsscreening

Matthias Alexander Schreyer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Lukas Hintermann
2. apl. Prof. Dr. Wolfgang Eisenreich

Die Dissertation wurde am 28.08.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.11.2018 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2014 bis August 2018 unter der Leitung von Prof. Dr. Lukas Hintermann im Fachbereich Organische Chemie an der Technischen Universität München angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht:

Originalartikel:

M. Schreyer, L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 2332–2339.

„Is the tungsten(IV) complex $(\text{NEt}_4)_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ a functional analogue of acetylene hydratase?“

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen herzlichen Dank ausdrücken, die diese Arbeit ermöglicht und mich während meiner Promotionszeit in jeglicher Weise unterstützt haben.

Zuvorderst danke ich Prof. Dr. Lukas Hintermann für die Überlassung des spannenden Forschungsthemas, viele lehrreiche fachliche Diskussionen sowie für sämtliche hilfreiche Anregungen und Tipps im Verlauf der Promotion.

Der „ersten Generation der Hintermänner“, Andreas Brunner, Johannes Schlüter, Max Blazejak und Emma Wu, möchte ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die tolle Atmosphäre innerhalb und außerhalb des Labors und ihre Unterstützung zu Beginn meiner Promotionszeit danken.

Der „zweiten Generation“ um Sebastian Helmbrecht, Sebastian Koller und Philippe Klein danke ich für den beinahe familiären Zusammenhalt, gegenseitige Hilfe, fruchtbaren Austausch und legendäre „AK-Rumbles“. Bei meinem Abzugsnachbarn Sebastian möchte ich mich für die exzellente Nachbarschaft bedanken, deren Dynamik zeitweise an ein altes Ehepaar erinnerte. Dem zweiten Sebastian sei speziell für das Aufsetzen etlicher NMR-Samples während meines Schreibexils gedankt.

Ein besonderer Dank geht an Sabrina Nietsch, für ihre überaus wertvolle Hilfe und tatkräftige Unterstützung bei sämtlichen organisatorischen und bürokratischen Fragestellungen und Hürden sowie Verena Widhopf für deren Fortführung.

Bei Julia Gatzka, Marco Bernd, Sebastian Schuler und Tobias Milzarek möchte ich mich für ihren Einsatz, die geleistete Arbeit und ihren Beitrag zu meiner Forschung während Ihrer Praktika oder Bachelorarbeiten bedanken.

Alexander Pöthig und Philipp Altmann danke ich für die Messung der Kristallstrukturen und die Zeit, die sie für die Lösung und Verfeinerung investiert haben. Daneben sei auch allen weiteren Mitarbeitern der Fakultät, wie dem Team des NMR-Service oder der Elementaranalyse gedankt, die durch ihren Einsatz einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Ein großes Dankeschön geht an meine Familie für ihre trotz der großen Entfernung immerwährende moralische Unterstützung und den uneingeschränkten Rückhalt.

Der mit Abstand größte Dank gebührt meiner besseren Hälfte Claudia. Es ist kaum in Worte zu fassen, wie dankbar ich Dir dafür bin, dass Du auch in schweren Zeiten bedingungslos an meiner Seite stehst und mir, wo immer nur möglich, den Rücken nach Leibeskräften freihältst. Zu guter Letzt möchte ich meiner Tochter Lina danken, dass sie es selbst in den stressigsten Momenten immer wieder schafft ein Lächeln auf mein Gesicht zu zaubern.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Abkürzungsverzeichnis	V
Allgemeine Einführung und Zielsetzungen	1
1 Mechanistische Studie der rutheniumkatalysierten anti-Markovnikov	
Hydratisierung terminaler Alkine	3
1.1 Theoretischer Hintergrund	3
1.1.1 Mechanismus der Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine	9
1.1.2 Mechanismus der anti-Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine	11
1.1.3 Kinetische Isotopeneffekte	15
1.2 Aufgabenstellung	19
1.3 Resultate und Diskussion	21
1.3.1 Modellreaktion und Methodik	21
1.3.2 Deuterierung von 10-Undecin-1-ol	28
1.3.3 Untersuchung des WAKATSUKI-Systems	30
1.3.3.1 Synthese von CpRuCl(dppm)	30
1.3.3.2 Untersuchung der Alkinhydratisierung mit CpRuCl(dppm)	31
1.3.3.3 Einfluss der Substrat- und Katalysatorkonzentrationen	33
1.3.3.4 Deuteriumeinbau und kinetische Isotopeneffekte	38
1.3.3.5 Synthese und Reaktivität des Vinylidenkomplexes	43
1.3.3.6 Synthese des Methoxycarbenkomplexes	57
1.3.3.7 Synthese des Acetylidkomplexes	61
1.3.3.8 Experimente mit CpRuCl(PPh ₃) ₂	64
1.3.3.9 Experimente mit (C ₉ H ₇)RuCl(PPh ₃) ₂	73
1.3.4 Untersuchung des Ru-ARPYPHOS-Systems	77
1.3.4.1 Untersuchung der Alkinhydratisierung mit CpRuCl(PPh ₃) ₂ - ISIPHOS	77
1.3.4.2 Deuteriumeinbau und kinetische Isotopeneffekte	78
1.3.5 Untersuchung des HERZON-Systems	84
1.3.5.1 Untersuchung der Alkinhydratisierung mit [CpRu(MeCN) ₃]PF ₆ - (CF ₃) ₂ -Bipyridin	84
1.3.5.2 Deuteriumeinbau und kinetische Isotopeneffekte	87

1.3.6	Diskussion und Vergleich der Katalysatorsysteme	92
1.3.7	Kombination des WAKATSUKI und GROTJAHN-Systems	100
2	Mikrowellen-assistiertes Katalysatorscreening für die Hydratisierung	
	terminaler Alkine	109
2.1	Einleitung	109
2.1.1	Theoretischer Hintergrund	110
2.2	Aufgabenstellung	112
2.3	Resultate und Diskussion	113
2.3.1	Auswahl der Modellreaktion	113
2.3.2	Analyse des Substrats und Kontrollexperiment	116
2.3.3	Evaluierung bekannter Katalysatorsysteme	117
2.3.4	Screening zur Identifizierung neuer Katalysatorsysteme	122
2.3.4.1	Gruppe 7: Mangan, Technetium, Rhenium	125
2.3.4.2	Gruppe 8: Eisen, Ruthenium, Osmium	127
2.3.4.3	Gruppe 9: Cobalt, Rhodium, Iridium	131
2.3.4.4	Gruppe 10: Nickel, Palladium, Platin	139
2.3.4.5	Gruppe 11: Kupfer, Silber, Gold	141
2.3.4.6	Fazit	145
2.3.5	Präparative Experimente	145
2.3.5.1	Versuche zur Isolierung des <i>Diplocardia longa</i> Luciferins	147
3	Untersuchung der Alkinhydratisierung durch (Et₄N)₂[WO(mnt)₂]	151
3.1	Einleitung und theoretischer Hintergrund	151
3.2	Aufgabenstellung	155
3.3	Resultate und Diskussion	156
3.3.1	Darstellung des Wolfram-Komplexes	156
3.3.2	Versuche zur Hydratisierung höherer Alkine	157
3.3.3	Versuche zur Hydratisierung von Acetylen	159
3.3.4	Fazit	165
4	Zusammenfassung	167
5	Experimenteller Teil	171
5.1	Allgemeiner Teil	171
5.2	Synthesen aus Kapitel 1	173
5.2.1	Synthesen der Metallkomplexe	173
5.2.1.1	CpRuCl(dppm)	173
5.2.1.2	[CpRu(=C=CHPh)(dppm)]PF ₆	174

5.2.1.3	[CpRu(=C(OMe)(CH ₂ Ph))(dppm)]PF ₆	177
5.2.1.4	[CpRu(C≡C-Ph)(dppm)]	178
5.2.1.5	Kombinationsliganden-Komplexe	179
5.2.2	Deuterierung von 10-Undecin-1-ol	181
5.2.3	Kinetiken zum Einfluss der CpRuCl(dppm)- und Substratkonzentration	182
5.2.4	D-Einbau und Kinetiken mit CpRuCl(dppm)	185
5.2.5	Kinetiken mit dem Vinylidenkomplex als Präkatalysator	187
5.2.6	Reaktion des Vinylidenkomplexes mit Wasser	188
5.2.7	Hydratisierungsversuche mit Methoxycarben- und Acetylidkomplex .	188
5.2.8	D-Einbau und Kinetiken mit CpRuCl(PPh ₃) ₂ -ISIPHOS	189
5.2.9	D-Einbau und Kinetiken mit [CpRu(MeCN) ₃]PF ₆ -(CF ₃) ₂ -Bipyridin . .	191
5.2.10	Hydratisierungs- und Markierungsexperimente mit CpRuCl(PPh ₃) ₂ . .	194
5.2.11	Experimente zur Transferhydrierung	200
5.2.12	Hydratisierungsversuche mit (C ₉ H ₇)RuCl(PPh ₃) ₂	201
5.2.12.1	Reaktionen mit 30 mol% (C ₉ H ₇)RuCl(PPh ₃) ₂	201
5.2.12.2	Katalytische Reaktion mit (C ₉ H ₇)RuCl(PPh ₃) ₂	202
5.2.13	Hydratisierungen mit CpRuCl(dppe) und CpRuCl(dppe-TRIPP) . . .	203
5.2.14	Synthesen der Referenzverbindungen	205
5.3	Synthesen aus Kapitel 2	208
5.3.1	N-Propargyl-3-methylbutanamid	208
5.3.2	Mikrowellen-Screening zur Identifizierung neuer Katalysatorsysteme .	209
5.3.3	Präparative Hydratisierungen terminaler Alkine	223
5.3.3.1	Iridiumkatalysierte Hydratisierungen	223
5.3.3.2	Cobaltkatalysierte Hydratisierungen	227
5.3.3.3	Kupferkatalysierte Hydratisierungen	229
5.3.4	Versuche zur Isolierung des <i>Diplocardia longa</i> Luciferins	231
5.4	Synthesen aus Kapitel 3	234
5.4.1	(Et ₄ N) ₂ [WO(mnt) ₂]	234
5.4.2	Versuche zur Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol	234
5.4.2.1	Vorversuche mit Alkin kommerzieller Qualität	234
5.4.2.2	Versuche mit destilliertem Alkin	236
5.4.3	Versuche zur Acetylenhydratisierung	237

Literaturverzeichnis

242

Anhang

Angaben zu den Kristallstrukturen	I
---	---

Kurzfassung

Diese Arbeit behandelt verschiedene Aspekte der Übergangsmetallkatalysierten Hydratisierung terminaler Alkine.

Kapitel 1 beschäftigt sich mit einer vergleichenden experimentellen Studie der am besten etablierten anti-Markovnikov Hydratisierungskatalysatoren mit dem Ziel Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Reaktionsmechanismen festzustellen. Der Schwerpunkt der Studie liegt auf dem CpRuCl(dppm)-Katalysatorsystem von WAKATSUKI. Die Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol zu 11-Hydroxyundecanal wurde als Modellreaktion für Deuteriummarkierungsexperimente und die Bestimmung von Reaktionskinetiken benutzt. Abhängig vom Reaktionsmechanismus kann der terminale Alkinwasserstoff (bei diesem Substrat H-11) in die Positionen H-1 und H-2 des Aldehyds übertragen werden. Die CpRuCl(dppm)-katalysierte Reaktion von (11-D₁)-10-Undecin-1-ol mit H₂O ergab Produkt mit 5.4% Deuterium in H-1 und 2 × 4.6% in H-2. Bei Reaktion von 10-Undecin-1-ol mit D₂O wurden 91.0% Deuterium in H-1 und 2 × 97.8% in H-2 eingebaut, was auf einen Mechanismus via Ru(II)-Vinylidenintermediat hinweist. Die übrigen in dieser Studie untersuchten Katalysatorsysteme zeigten vergleichbare Deuterium-Markierungsmuster im Reaktionsprodukt. Der Vinylidenkomplex [CpRu(=C=CHPh)(dppm)]PF₆ wurde aus CpRuCl(dppm) und Phenylacetylen synthetisiert und vollständig charakterisiert. Er reagiert mit Wasser unter Freisetzung von Phenylacetaldehyd und katalysiert entgegen den Angaben von WAKATSUKI *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11917–11924) die Hydratisierung terminaler Alkine zu Aldehyden. In Verbindung mit den Resultaten der Markierungsexperimente kann bei den untersuchten Katalysatorsystemen auf einen einheitlichen mechanistischen Verlauf über ein Ru(II)-Vinylidenintermediat geschlossen werden.

In **Kapitel 2** wird die Entwicklung und Anwendung einer Mikrowellen-basierten Screening-Strategie zur Identifizierung neuer Alkinhydratisierungskatalysatoren beschrieben. Die Eckpfeiler der Strategie sind: erstens hohe Temperaturen (160 °C) bei gleichzeitig festgelegter kurzer Reaktionszeit (15 min), und zweitens der Einsatz von quantitativer ¹H NMR-Spektroskopie als leistungsfähiges analytisches Werkzeug zur Identifizierung und Quantifizierung aller Reaktionsprodukte ausgehend von 10-Undecin-1-ol. Unter den Bedingungen des Screenings wurden sowohl bekannte Aktivitäten etablierter Katalysatoren gefunden als auch drei interessante Markovnikov-

selektive Katalysatorsysteme mit Cobalt ($\text{Co}(\text{OAc})_2$ -Tetraphenylporphyrin), Iridium ($[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$) und Kupfer (Cu_2O) identifiziert. Die höchsten Ketonausbeuten (37–95%) wurden jeweils in Methanol–Wasser (4:1) in Gegenwart von Camphersulfonsäure (10–25 mol%) als Additiv erzielt.

In **Kapitel 3** wird die von SARKAR *et al.* beschriebene katalytische Aktivität des Wolframkomplexes $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4315–4316) gegenüber terminalen Alkinen untersucht, da neben der Arbeit zur Acetylenhydratisierung in der Literatur keine Berichte zu Reaktionen mit höheren Alkinen existieren. Hydratisierungsversuche wurden mit 10-Undecin-1-ol in Gegenwart des Wolframkomplexes durchgeführt, jedoch konnte unter allen getesteten Bedingungen ausschließlich das unreaktierte Substrat detektiert werden. Auch zeigten Versuche die in der Literatur beschriebene Aktivität gegenüber Acetylen nachzuvollziehen keinen Hinweis eine Umsetzung des Alkins. Durch Validierung der experimentellen und analytischen Methodik mit $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ -ISIPHOS als Katalysator kann die Bildung von Acetaldehyd aus Acetylen in Gegenwart des Wolframkomplexes auch in Spuren ausgeschlossen werden, und folglich auch die katalytische Aktivität von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$.

Abstract

In the present thesis different aspects of transition metal-catalyzed hydration of terminal alkynes are addressed.

In **chapter 1** a comparative experimental study of the most successful anti-Markovnikov selective hydration catalysts is presented, with the objective of identifying mechanistic similarities and differences. The main focus of attention is set on WAKATSUKI'S CpRuCl(dppm) catalyst system. The hydration of 10-undecyn-1-ol to 11-hydroxyundecanal is used as a model reaction for deuterium labelling studies and determination of reaction kinetics. Depending on the reaction mechanism, the terminal alkyne hydrogen (H-11 in this substrate) can be transferred into the product aldehyde's positions H-1 and H-2. The CpRuCl(dppm)-catalyzed reaction of (11-D₁)-10-undecyn-1-ol with H₂O yielded product with 5.4% deuterium incorporation in H-1 and 2 × 4.6% in H-2. In the reaction with inverse isotope labelling (10-undecyn-1-ol D₂O) 91.0% deuterium were observed in H-1 and 2 × 97.8% in H-2, which implies a mechanism by way of a Ru(II)-vinylidene intermediate. The other catalyst systems investigated in this study showed similar deuterium patterns in the product. Vinylidene complex [CpRu(=C=CHPh)(dppm)]PF₆ was synthesized from CpRuCl(dppm) and phenylacetylene and was fully characterized. The complex reacts with water under release of phenylacetaldehyde and catalyzes the hydration of terminal alkynes to aldehydes, contrary to the observations reported by WAKATSUKI *et al* (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11917–11924). In conjunction with the results obtained from the deuterium labelling studies a unifying mechanism by way of a Ru(II)-vinylidene intermediate is assumed for all evaluated catalyst systems.

Chapter 2 deals with development and application of a microwave-based screening strategy in order to identify new alkyne hydration catalysts. The key features of this strategy constitute: high temperatures (160 °C) at simultaneously fixed, short reaction times (15 min), on the one hand; and the use of quantitative ¹H NMR spectroscopy as powerful analytical tool to identify and quantify all occurring reaction products derived from 10-undecyn-1-ol, on the other hand. The methodology was approved by evaluation of established catalysts, as all known activities were detected under the screening conditions. In the course of the screening three interesting Markovnikov-selective catalyst systems including cobalt (Co(OAc)₂-tetraphenylporphyrin), iridi-

um ($[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$) and copper (Cu_2O) were identified. Methanol–water (4:1) proved to be the most suitable solvent mixture and ketones were formed in yields ranging from 37–95% in the presence of camphorsulfonic acid (10–25 mol%) as additive.

In **chapter 3** the catalytic activity of the tungsten complex $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ towards terminal alkynes, that was described by SARKAR *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4315–4316), is scrutinized. Apart from a single report on hydration of acetylene no further studies on reactions with higher alkynes have been presented in literature. Hydration attempts were carried out with 10-undecyn-1-ol in the presence of the tungsten complex, but only unchanged substrate was detected under any reaction condition tested. Also attempts to reproduce the reported activity towards acetylene failed to provide any evidence on conversion of the alkyne. The experimental and analytical methodology was validated by substitution of the tungsten complex by the established $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ -ISIPHOS catalyst system. Consequently, the generation of acetaldehyde from acetylene in presence of the tungsten complex can be excluded, even in trace amounts. Thus, $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ is not an alkyne hydration catalyst.

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalente
aq.	wässrig
bipy	Bipyridin
Bn	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CAS-Nr.	Chemical Abstracts Service-Nummer
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
CSA	(1S)-(+)-10-Camphersulfonsäure
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DPEPhos	Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether
dpp	Bis(diphenylphosphino)propan
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
dppe-TRIPP	2-[(2-(Diphenylphosphino)ethyl)(phenyl)phosphino]-6-(2',4',6'-triphenylphenyl)pyridin
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
EA	Elementaranalyse
E_a	Aktivierungsenergie
EIE	Gleichgewichtsisotopeneffekt (<i>equilibrium isotope effect</i>)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether

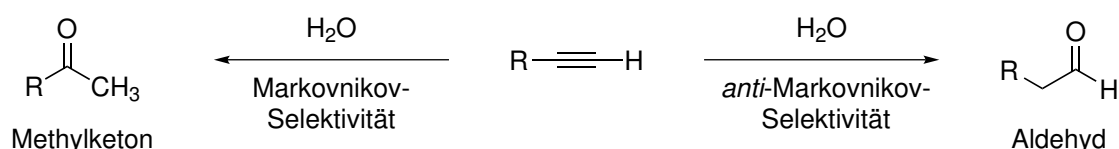
etc.	<i>et cetera</i>
FT	Fouriertransformation
h	Stunde(n)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
I.S.	interner Standard
ICR	Ionenzyklotronresonanz
IR	Infrarot
IRM	Methode der Anfangsgeschwindigkeiten (<i>initial rate method</i>)
ISIPHOS	2-(Diphenylphosphino)-6-(2,4,6-tri- <i>iso</i> -propylphenyl)pyridin
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
kat.	katalytisch
KIE	Kinetischer Isotopeneffekt
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
Lsm.	Lösungsmittel
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
M	molar (mol/L)
max.	maximal
Me	Methyl
Men	Menthyl
Men ₂ POH	Dimethylphosphinoxid
min	Minute(n)
MMT	(Methylcyclopentadienyl)mangantricarbonyl
mnt	Maleonitrildithiolat
MS	Massenspektrometrie
VI	

NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
Nr.	Nummer
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
Ph	Phenyl
Ph-PyBox	2,6-Bis[(4 <i>S</i>)-4-phenyl-2-oxazoliny]pyridin
PivOH	Pivalinsäure
PPP	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
qNMR	quantitative Kernresonanzspektroskopie
R	(organischer) Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
T	Temperatur
<i>t</i> -Bu-PyPPh ₂	6- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphinopyridin
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TAMPYPHOS	2-(Diphenylphosphino)-6- <i>tert</i> -amyl-pyridin
TCA	Trichloressigsäure
Tf ₂ NH	Trifluormethansulfonimid
TFA	Trifluoressigsäure
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Turnoverfrequenz
TON	katalytische Produktivität (<i>turnover number</i>)
TPP	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin
TPPTS	Tri-(natrium- <i>meta</i> -sulfonatophenyl)phosphan (P(C ₆ H ₄ SO ₃ Na) ₃)

Triglyme	Triethylglycoldimethylether
TS	Übergangszustand (<i>transition state</i>)
v_0	Anfangsgeschwindigkeit
z.B.	zum Beispiel
ZpE	Nullpunktsenergie (<i>zero-point energy</i>)

Allgemeine Einführung und Zielsetzungen

Die katalytische Hydratisierung, also die Addition von Wasser an Alkine, ist eine effiziente und synthetisch nützliche Methode zur Darstellung von Carbonylverbindungen. Ihr großer Vorteil liegt in der vollständigen Atomökonomie, da keinerlei Abfallprodukte entstehen, was von wirtschaftlichem Interesse ist und die Isolierung der Zielverbindungen vereinfacht. Bei Reaktionen terminaler Alkine wird hinsichtlich der Regioselektivität zwischen Markovnikov und anti-Markovnikov-Selektivität unterschieden, wobei im ersten Fall Methylketone und im zweiten Fall Aldehyde als Reaktionsprodukte erhalten werden. Ein allgemeiner Überblick hierzu ist in Schema 0.1 dargestellt.



Schema 0.1: Regioselektivität der katalytischen Hydratisierung terminaler Alkine.

Katalysatoren mit Markovnikov-Selektivität sind in der Literatur vielfach vertreten.¹ Hierzu zählen neben Brønstedt-Säuren, wie Schwefelsäure,² *para*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH)^{3,4} oder Trifluormethansulfonsäure (TfOH) und Trifluormethansulfonimid (Tf₂NH)⁵ auch zahlreiche Übergangsmetallsalze und -komplexe von beispielsweise Quecksilber,^{6,7} Gold,⁸⁻¹⁰ Silber,¹¹ Ruthenium,^{12,13} Rhodium,¹⁴ Platin^{15,16} oder Cobalt.¹⁷ Als älteste metallkatalysierte Variante ist dabei die Kutscherov-Reaktion hervorzuheben, bei der Hg²⁺-Salze als Katalysator eingesetzt werden.¹⁸ Mit Basen, wie sekundären Aminen, sind Methylketone unter saurer Hydrolyse des intermediären Enamins ebenfalls zugänglich, es werden aber stöchiometrische Mengen der Base benötigt.^{19,20}

Lange Zeit galt eine Hydroborierungs-Oxidations-Sequenz als einzige Möglichkeit, terminale Alkine in Aldehyde zu überführen.¹ Verfahren, die einen katalytischen Zugang ermöglichen, wurden erst innerhalb der letzten 20 Jahre entwickelt. Durch gezielte Forschung und Weiterentwicklung gingen hieraus Katalysatoren mit erstaunlicher Aktivität und gleichzeitig vollständiger anti-Markovnikov-Selektivität hervor, die jedoch auf einige wenige Beispiele mit Ruthenium als Zentralmetall limitiert sind.

Die zentrale Einheit der vier bedeutendsten Katalysatorsysteme von WAKATSUKI,²¹ GROTH,²² HINTERMANN²³ und HERZON²⁴ ist ein $[\text{CpRu}]^+$ -Fragment. Es wird angenommen, dass die Reaktion über ein Ru(II)-Vinylidenintermediat verläuft,^{21,25} jedoch wurde von WAKATSUKI *et al.* für dessen CpRuCl(dppm)-System eine alternative mechanistische Hypothese aufgestellt.²⁶

Das Ziel der in **Kapitel 1** behandelten vergleichenden, mechanistischen Studie ist die Feststellung von Gemeinsamkeiten und Abweichungen der Reaktionsmechanismen der unterschiedlichen Katalysatorsysteme. Insbesondere sollte die Validität des Wakatsuki-Mechanismus durch Wiederholung von mechanistischen Schlüsselexperimenten geprüft werden, da verschiedene Beobachtungen vorlagen, die gegen diesen Mechanismus sprechen.

Mit dem Ziel neue Katalysatoren für die Hydratisierung terminaler Alkine zu identifizieren, beschäftigt sich **Kapitel 2** mit der Entwicklung und Anwendung eines effizienten Screeningverfahrens auf Basis eines Mikrowellen-Setups, das eine gleichzeitige Detektion von Aktivität, Regio- und Chemoselektivität ermöglicht.

Das bis heute einzige Beispiel einer wolframkatalysierten Alkinhydratisierung wurde 1997 von SARKAR *et al.* beschrieben.²⁷ Da die Aktivität des Katalysators ausschließlich anhand von Acetylen ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) als Substrat untersucht wurde, existieren keine Informationen über die Regioselektivität der Reaktion.

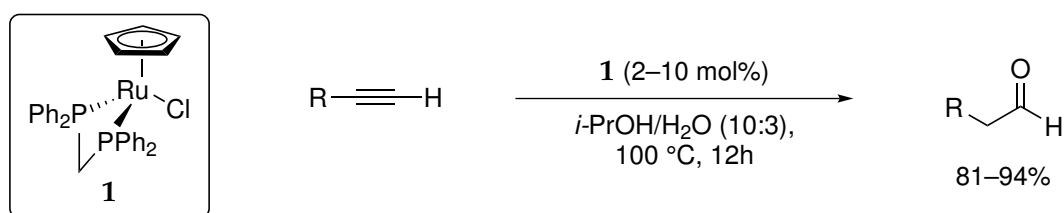
In **Kapitel 3** wird die Fragestellung thematisiert, ob der Komplex $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ Aktivität gegenüber höheren Alkinen zeigt und wenn ja, ob die Reaktion unter Markovnikov- oder anti-Markovnikov-Selektivität verläuft.

Die Hintergründe zu den einzelnen Fragestellungen werden in jedem Kapitel eingangs separat erläutert.

1 Mechanistische Studie der rutheniumkatalysierten anti-Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine

1.1 Theoretischer Hintergrund

Fast 120 Jahre nach Entdeckung der Kutscherov-Reaktion wurde 1998 von TOKUNAGA und WAKATSUKI erstmals ein Katalysatorsystem beschrieben, das in der Lage war terminale Alkine unter anti-Markovnikov-Selektivität zu Aldehyden zu hydratisieren.²¹ Durch den Einsatz von $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ und zusätzlich drei Äquivalenten des fluorierten Phosphanliganden konnten erstmalig, in Abhängigkeit des Substrats, Selektivitäten von bis zu 67:1 (Aldehyd/Keton), bei Ausbeuten von bis zu 75% erzielt werden. Drei Jahre später wurden ebenfalls von WAKATSUKI und Mitarbeitern die ersten auf einem $[\text{CpRu}]^+$ -Fragment basierenden Katalysatorsysteme vorgestellt,²⁸ deren zentrale Einheit ein essenzieller Bestandteil der erfolgreichsten bis heute beschriebenen Katalysatoren für die Hydratisierung terminaler Alkine unter anti-Markovnikov-Selektivität ist. Die ersten Beispiele stellen Halbsandwichkomplexe des Typs $[\text{CpRu}(\text{PR}_3)_2]\text{X}$ dar, von denen der Komplex $\text{CpRuCl}(\text{dppm})$ (**1**) in einem *iso*-Propanol-Wasser-Gemisch (10:3 Volumenanteile) die beste Aktivität, bei gleichzeitig vollständiger Regioselektivität, aufweist.²⁸ Die Reaktionen werden bei einer Katalysatorbeladung von 2–10 mol% und einer Temperatur von 100 °C durchgeführt. Nach Reaktionszeiten von typischerweise zwölf Stunden fallen die entsprechenden Aldehyde in Ausbeuten von 81–94% an (vgl. Schema 1.1).

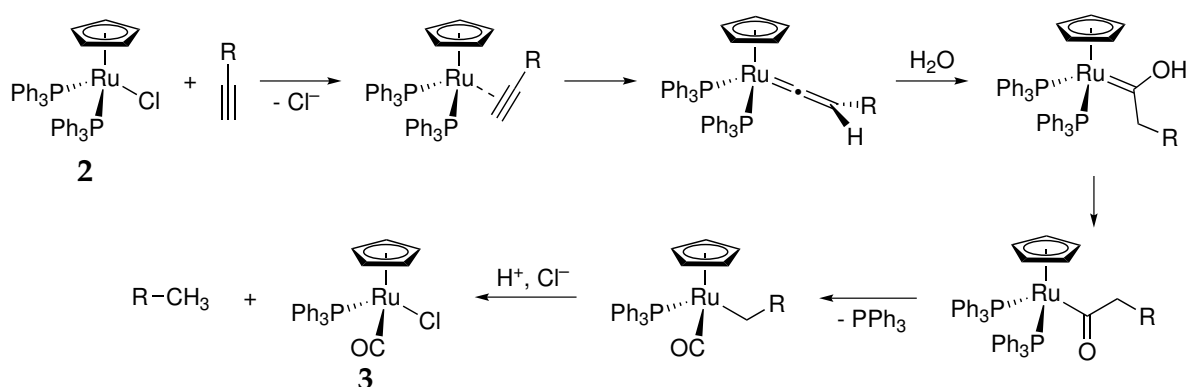


Schema 1.1: Anti-Markovnikov-selektive Hydratisierung terminaler Alkine mit $\text{CpRuCl}(\text{dppm})$ (**1**).²⁸

Zwei Eigenschaften des Liganden sind von entscheidender Bedeutung. Zum Einen führt der Chelat-Effekt zu einer erhöhten Stabilität des Komplexes. Dies lässt sich

durch einen Vergleich mit dem analogen Bisphosphinkomplex $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) veranschaulichen, für den eine Deaktivierung unter Bildung des katalytisch inaktiven Carbonylkomplexes $\text{CpRuCl}(\text{CO})\text{PPh}_3$ (**3**) beobachtet wird.²⁸

Ein wahrscheinlicher Mechanismus dieser Katalysator-Deaktivierung folgt aus einer mechanistischen Studie von BIANCHINI und Mitarbeitern der stöchiometrischen Reaktion von $(\text{PNP})\text{RuCl}_2$ -Komplexen mit Alkinen und Wasser.²⁹ Die Autoren zeigten, dass ein intermediär gebildeter $\text{Ru}(\text{II})$ -Acylkomplex unter Decarbonylierung zum entsprechenden Carbonylkomplex und dem im Vergleich zum Alkin um ein Kohlenstoffatom kürzeren, gesättigten Kohlenwasserstoff zerfällt. Der Prozess ist am Beispiel des Komplexes **2** in Schema 1.2 dargestellt.



Schema 1.2: Decarbonylierung am Beispiel des Bis(triphenylphosphin)-Komplexes.³⁰

Durch die Verwendung eines bidentaten Liganden wie *dppm* und die damit einhergehende erhöhte Stabilität, kann eine für die Decarbonylierung notwendige Dissoziation eines Phosphanliganden unterbunden werden.

Der zweite wichtige Aspekt des Diphosphinliganden ist der natürliche Bisswinkel β_n (P–M–P-Bindungswinkel), der durch das Ligandrückgrat bestimmt wird. Ein Vergleich der analogen Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)methan ($\beta_n = 72^\circ$), -ethan (*dppe*, $\beta_n = 85^\circ$) und -propan (*dppp*, $\beta_n = 91^\circ$) zeigt eine Abnahme der Turnoverfrequenz (*TOF*) mit steigendem Bisswinkel, deren Optimum bei *dppm* erreicht wird.²⁸

In 2001 wurde von GROTJAHN und Mitarbeitern ein neues Katalysatorsystem vorgestellt, das ebenfalls auf einem $[\text{CpRu}]^+$ -Fragment basiert, als Liganden jedoch zwei sterisch anspruchsvolle Heteroarylphosphane besitzt.³¹ Zu diesen Liganden zählen neben den Imidazolyl- auch die 2004 eingeführten Pyridylphosphane.²² Die freie Koordinationsstelle am Metallzentrum des kationischen Komplexes **4** wird von einem Wassermolekül besetzt. Anhand der Kristallstruktur konnte gezeigt werden, dass

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Imidazol-Stickstoffatome und den Protonen des koordinierten Wassers existieren. Durch Einführung dieser ambifunktionellen Liganden und der damit verbundenen kooperativen Katalyse gelang die Hydratisierung selbst sterisch stark gehinderter Alkine bei einer Beladung von 2 mol%. Ebenso können mit diesem System Substrate mit inhibierenden funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Nitrilen, aufgrund der höheren Aktivität vollständig hydratisiert werden.

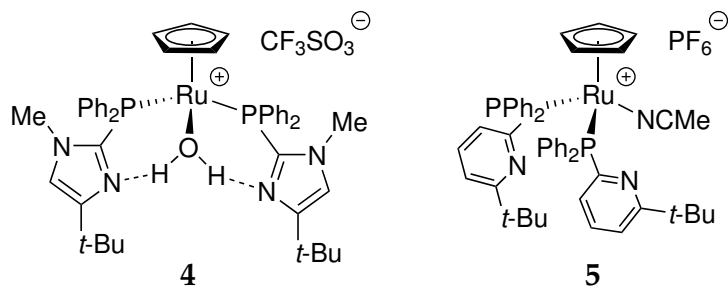
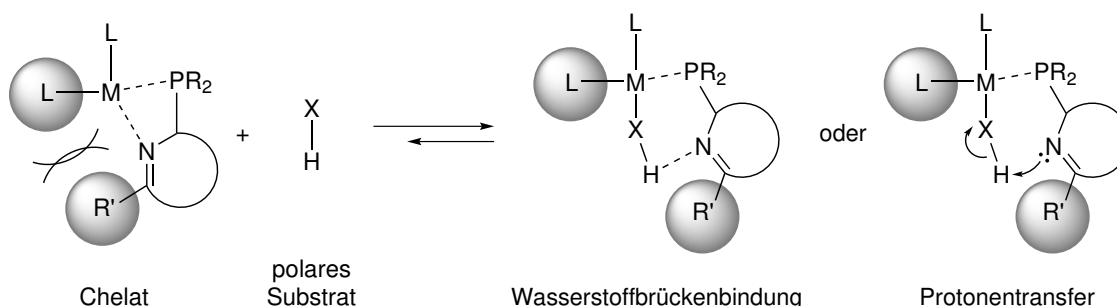


Abbildung 1.1: GROTJAHNS Katalysatoren mit Imidazolyl- (4) und Pyridylphosphanliganden (5).^{22,31}

Im Gegensatz zu dem von WAKATSUKI entwickelten System, das in wässrigem *iso*-Propanol arbeitet, werden in Aceton bezogen auf das Alkin lediglich fünf Äquivalente Wasser verwendet. Ein direkter Vergleich beider Systeme in Aceton bei 70 °C zeigte eine neunzigfach höhere Aktivität von 4 gegenüber CpRuCl(dppm) (1).²² Den aktivsten Katalysator stellt aber der kationische Komplex 5 dar. Durch die Verwendung des Diphenylphosphinopyridin-Liganden, der in 6-Position des Heterocyclus die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe trägt, wird im Vergleich zu 4 eine weitere Steigerung der Aktivität um den Faktor 13 erreicht.²²

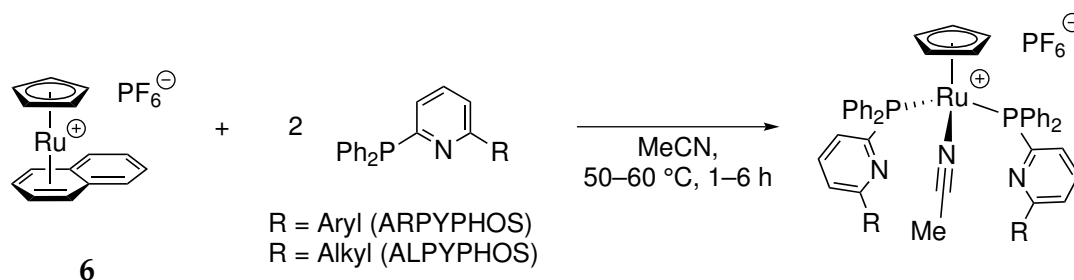
In Schema 1.3 sind mögliche ambifunktionelle Wechselwirkungen³² zwischen Ligand und dem Metallzentrum sowie dem Substrat dargestellt. Über das freie Elektronenpaar des basischen Stickstoffs im Ligandgerüst besteht beispielsweise die Möglichkeit der Bildung eines Chelats mit dem Metallzentrum. Für dessen Stabilität ist einer-



Schema 1.3: Ambifunktionelle Wechselwirkungen von Heteroarylphosphinen.^{30,32}

seits die Ringgröße des gebildeten Chelats und andererseits die sterische Repulsion entscheidend, die durch die Wahl des dem Stickstoff benachbarten Substituenten beeinflusst werden kann.^{30,32} Erwünscht ist eine geringe Stabilität des Chelats (Hemilabilität), um durch Dissoziation des schwächeren Donoratoms und Ringöffnung eine freie Koordinationsstelle zur Ankoordinierung des Substrats zu ermöglichen. Dies wird hier durch das Vorliegen eines Vierring-Chelats und die Verwendung der stark raumfordernden *tert*-Butylgruppe erleichtert. Die Gegenwart des Stickstoffs im Liganden ermöglicht zudem die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder auch einen Protonentransfer zwischen Substrat und Ligand, beispielsweise mit Wasser ($X = \text{O}-\text{H}$) oder einem Alkin ($X = \text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$) als Substrate, die über solche Wechselwirkungen für Folgereaktionen aktiviert werden.

Im Jahr 2006 wurde von HINTERMANN und Mitarbeitern ein *in situ*-Katalysatorsystem eingeführt, dessen großer Vorteil in der Verwendung luftstabiler, einfach zugänglicher Vorläuferverbindungen liegt.³³ Es werden $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**6**) als Ru-



Schema 1.4: *In situ*-Bildung des aktiven Katalysators aus Komplex **6** und zwei Äquivalenten des AZARYPHOS-Liganden.³³

theniumprecursor und zwei Äquivalente eines Aza-aryl-Phosphanliganden (AZARYPHOS) in Acetonitril zunächst präkomplexiert (Schema 1.4) und die Hydratisierungen nach Entfernung des Lösungsmittels in Acetonlösung mit fünf Äquivalenten Wasser durchgeführt. AZARYPHOS-Liganden besitzen in 6-Position des Pyridyl- oder Triazinyl-Heterocyclus einen Alkyl- (ALPYPHOS) oder Arylsubstituenten (ARPYPHOS), der eine relativ einfache Einstellung des sterischen Anspruchs ermöglicht.^{32,34} Durch Steigerung der Substituentengröße konnten die besten Ergebnisse hinsichtlich der katalytischen Aktivität mit einem 2,4,6-Triphenylphenyl-substituierten Liganden erzielt werden.³³ Darüber hinaus konnte in einer umfangreichen kinetischen Studie homo- und heteroleptischer Phosphankomplexe (Abbildung 1.2) gezeigt werden, dass lediglich ein ambifunktionaler Ligand ausreichend ist, um ma-

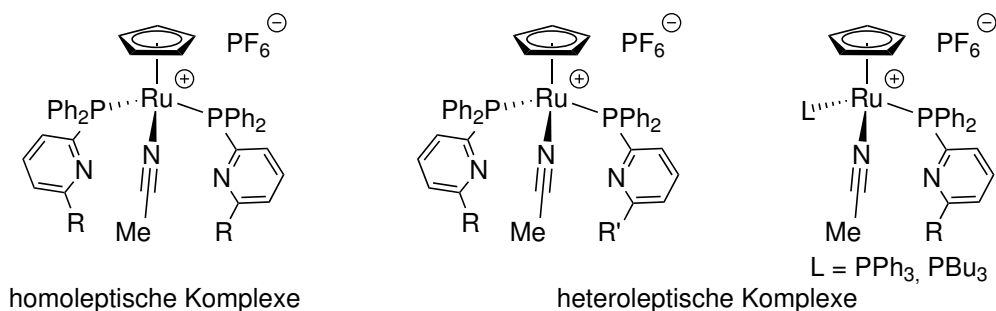


Abbildung 1.2: Homo- und heteroleptische AZARYPHOS-Komplexe der kinetischen Studie.²³

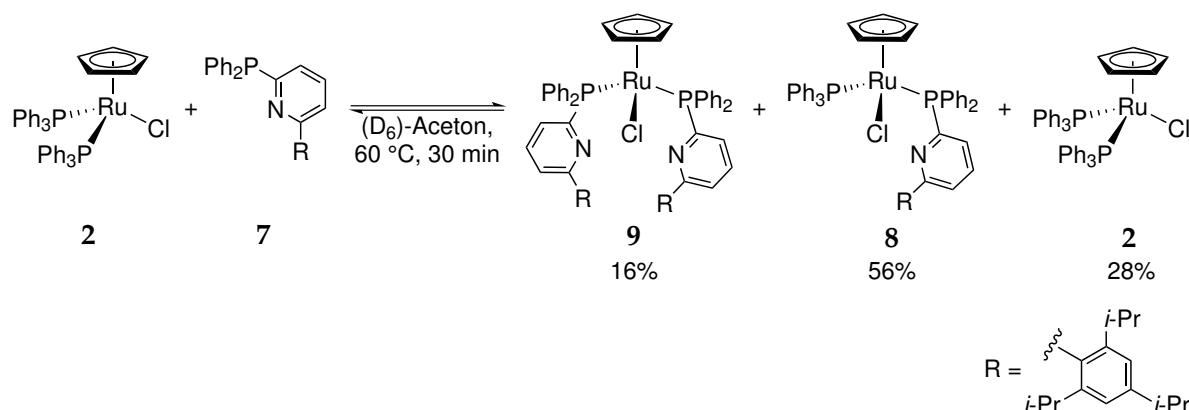
ximale Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, wenn der zweite Phosphanligand durch Triphenylphosphan als nicht funktionalisierten Platzhalter ersetzt wird.²³ Somit kann ausgeschlossen werden, dass kooperative Effekte zwischen zwei heterocyclischen Liganden für den Mechanismus eine Rolle spielen.

In der Reaktion anwesendes Acetonitril wirkt durch seine koordinierende Eigenschaft als Inhibitor bei der Reaktion. Schwach koordinierende Gegenionen (PF₆⁻ oder TsO⁻) zeigen kaum Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nukleophile Gegenionen wie Chlorid oder Acetat haben jedoch einen inhibierenden Effekt. Hinsichtlich der Wassermenge wurde eine Sättigungskinetik beobachtet. Eine Erhöhung der eingesetzten Menge von fünf auf zehn oder zwanzig Äquivalente ergab keine Beschleunigung der Reaktion. Wenn ein sehr großer Überschuss Wasser (≥ 37 Äquivalente) zugegen ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit infolge eines Medium-Polaritätseffekts nochmals an.²³

Anhand dieser Erkenntnisse konnte ein verbessertes *in situ*-Katalysatorsystem entwickelt werden, das auf CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) als Vorläuferkomplex und dem 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl-substituierten Pyridylphosphanliganden ISIPHOS (**7**) im Verhältnis 1:1 basiert.

Nach Mischen von Komplex **2** und Ligand **7** (je 100 mol%) wird nach 30 Minuten bei 60 °C in (D₆)-Aceton ein Gleichgewicht zwischen dem Eduktkomplex **2** (28 mol%), dem heteroleptischen, gemischten CpRuCl(L)(PPh₃) (**8**) (56 mol%) und dem homoleptischen Phosphankomplex CpRuCl(L)₂ (**9**) (16 mol%) beobachtet (vgl. Schema 1.5). Präkomplexierung (30 min) und anschließende Katalyse werden in wässrigem Aceton (Aceton–Wasser 4:1 (v/v)) bei 60–70 °C durchgeführt, was eine Dissoziation des Chlorids unter Bildung des aktiven Katalysators erleichtert. Zudem können die Hydratisierungen in einem Mikrowellenreaktor bei 160 °C durchgeführt werden, wo-

durch sich die Reaktionszeit auf 2–15 Minuten reduziert, ohne dass eine separate Präkomplexierungsphase notwendig ist.



Schema 1.5: Gleichgewicht der Komplexbildung von **2** mit einem Äquivalent des Liganden **7**.²³

Das neueste Katalysatorsystem für die anti-Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine wurde 2014 von HERZON und Mitarbeitern vorgestellt.²⁴ Im Gegensatz zu den Katalysatoren von GROTJAHN und HINTERMANN werden keine ambifunktionellen Phosphanliganden, sondern 2,2'-Bipyridine verwendet, wodurch es wahrscheinlich wie bei WAKATSUKIS Katalysatoren nicht zur Beschleunigung durch kooperative Effekte kommt. Die höchsten Turnoverfrequenzen wurden mit dem Steuerligand 5,5'-Bis(trifluormethyl)-2,2'-bipyridin (**10**) erzielt.

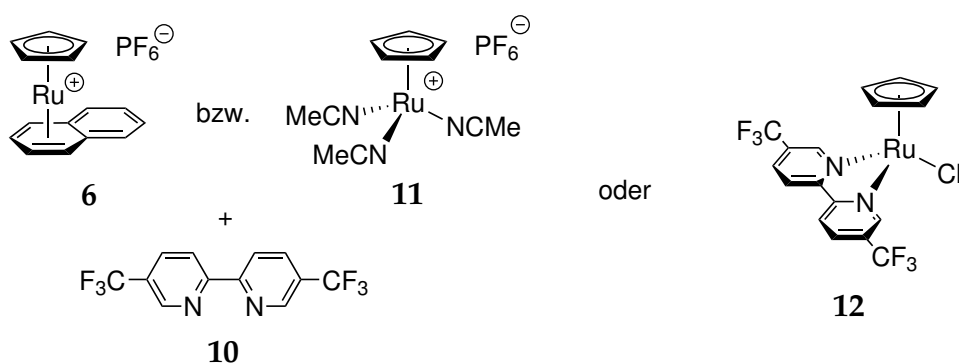


Abbildung 1.3: HERZONS Katalysatorsystem: links: *In situ*-Bildung aus den Metallvorläufern **6** bzw. **11** und Ligand **10**; rechts: neutraler Chloridokomplex **12** als Einkomponentenkatalysator.

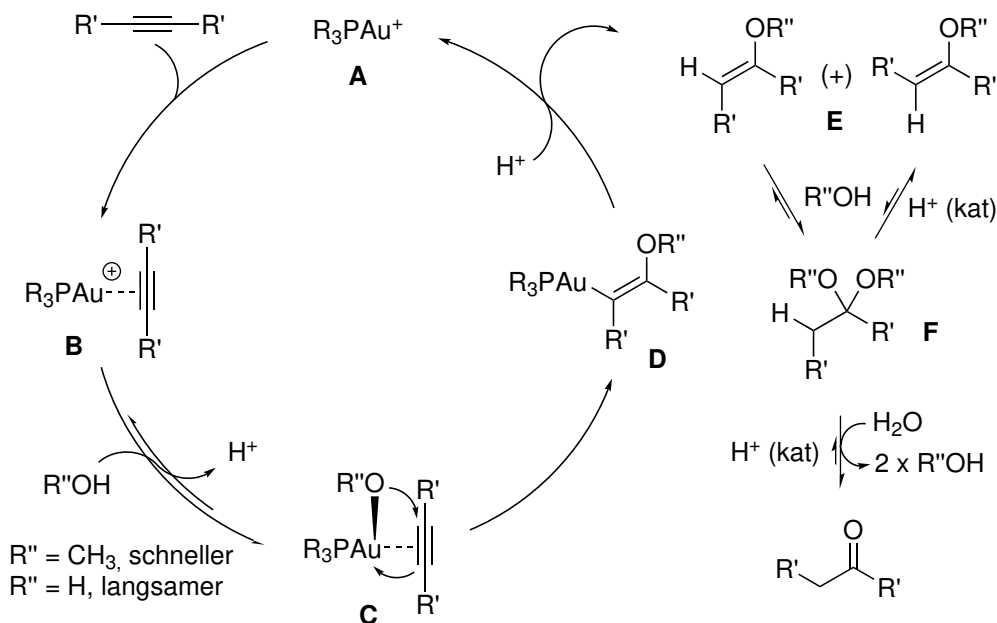
Hydratisierungen können sowohl mit dem neutralen Komplex **12**, als auch mit *in situ*-Katalysatoren mit den kationischen Komplexen $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (**11**) oder

[CpRu(C₁₀H₈)]PF₆ (**6**) und Ligand **10** durchgeführt werden.²⁴ Bei Verwendung des Tris(acetonitril)-Komplexes **11** verläuft der Ligandaustausch deutlich schneller, weshalb eine initiale Präkomplexierungsphase nicht notwendig ist. Besonders hohe Umsatzraten werden in dipolar, aprotischen Lösungsmitteln mit hohen Dielektrizitätskonstanten erzielt. Insbesondere Dimethylacetamid (DMA), Dimethylformamid (DMF) und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) sind geeignet und bewirken gegenüber *iso*-Propanol oder Aceton eine erhebliche Reaktivitätssteigerung. Acetonitril ist aufgrund seiner inhibierenden Wirkung als Lösungsmittel ungeeignet. Als Reaktionsmedium wird ein NMP–Wasser-Gemisch im Verhältnis 4:1 (v/v) bevorzugt. Aromatische Alkine können bei einer Katalysatorbeladung von 2 mol% binnen acht Stunden zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt werden, während aliphatische Alkine Reaktionszeiten von 24 Stunden benötigen. Hervorzuheben sind die milden Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur.

1.1.1 Mechanismus der Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine

Der Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten, Markovnikov-selektiven Alkinhydratisierung ähnelt dem der Kutscherov-Reaktion, jedoch ergeben sich durch die unterschiedliche Stabilität der Intermediate gewisse Abweichungen.¹ Bei goldkatalysierten Reaktionen stellt Methanol das Lösungsmittel der Wahl dar, jedoch existieren verschiedene Hypothesen über dessen Beteiligung am Katalysezyklus und einen damit verbundenen Mechanismuswechsel.¹⁰ Einerseits wurden Enoether und Ketale als Intermediate postuliert, da diese isoliert werden können, wenn kein Wasser im Reaktionsmedium vorhanden ist,³⁵ andererseits wird ein direkter Angriff von Wasser am Alkin postuliert, da die Reaktionen auch in Abwesenheit von Alkohol ablaufen.^{8,36} Auf Basis einer mechanistischen Studie an Komplexen des Typs AuPR₃NTf₂ wurde von CORMA und LEYVA der in Schema 1.6 gezeigte Mechanismus postuliert,¹⁰ der auf den Arbeiten von TELES *et al.* zur goldkatalysierten Addition von Alkoholen an Alkine³⁵ basiert.

Die Koordination von Methanol an den η^2 -Alkin-Komplex (**B**) erfolgt schneller als von Wasser und wird gleichzeitig als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vermutet. Ob in **C** Wasser oder Methanol bevorzugt an das Alkin addiert wird, kann nicht mit Gewissheit gesagt werden, da die Protonierung von **D** unter Rückbildung des Kataly-



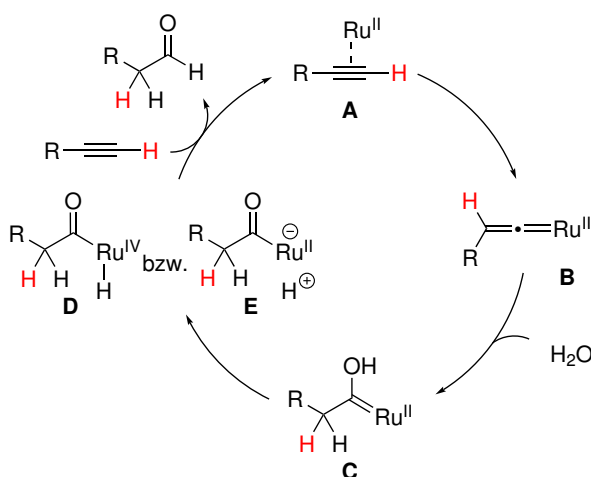
Schema 1.6: Postulierter Mechanismus der Markovnikov-selektiven Alkinhydratisierung für $\text{AuPR}_3\text{NTf}_2$ -Systeme.¹⁰

sators **A** wahrscheinlich viel schneller ist. Im mechanistischen Vorschlag von TELES *et al.* werden Alkoholaddition (**C**→**D**) und Protodemetallierung (**D**→**A**) zu einem konzertierten Vorgang kombiniert, sodass das Intermediat **D** nicht als Zwischenprodukt auftritt.³⁵

CORMA und LEYVA beobachteten unabhängig davon, ob Wasser im Reaktionsmedium vorhanden war oder nicht, die dauerhafte Präsenz einer konstanten Menge des thermodynamisch weniger stabilen *E*-Isomers des Enolethers **E**. Sie interpretierten dies als Hinweis auf eine *syn*-Addition des Alkohols an die Dreifachbindung und eine zunehmende Isomerisierung zum *Z*-Isomer im Laufe der Reaktion.¹⁰ Die Isomerisierung verläuft möglicherweise über eine doppelte Addition von Methanol zum Dimethylketal (**F**). Alternativ besteht die Möglichkeit einer *E/Z*-Isomerisierung der protonierten Form von **D**.³⁵ In einer neueren mechanistischen Studie zur goldkatalysierten Hydroalkoxylierung von Alkinen von ZHDANKO und MAIER wird hingegen von einer *anti*-Addition des Alkohols und der direkten Bildung des *Z*-Isomers ausgegangen.^{37,38} In Gegenwart von Wasser wird der Enolether über das Hemiketal von **F** zum Keton hydrolysiert.¹⁰

1.1.2 Mechanismus der anti-Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine

Derzeit existieren in der Literatur unterschiedliche mechanistische Vorschläge zur katalytischen anti-Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine. Der Standard-Vinylidenmechanismus (Schema 1.7), der über eine Ruthenium(II)-Vinylidenspezies als Schlüsselintermediat verläuft, geht auf Arbeiten von BRUNEAU und DIXNEUF zur rutheniumkatalysierten Addition von Carbamaten an terminale Alkine zu Vinylcarbamaten³⁹ zurück und wurde in früheren Arbeiten von WAKATSUKI für die anti-Markovnikov-selektive Addition von Wasser an Alkine adaptiert.²¹

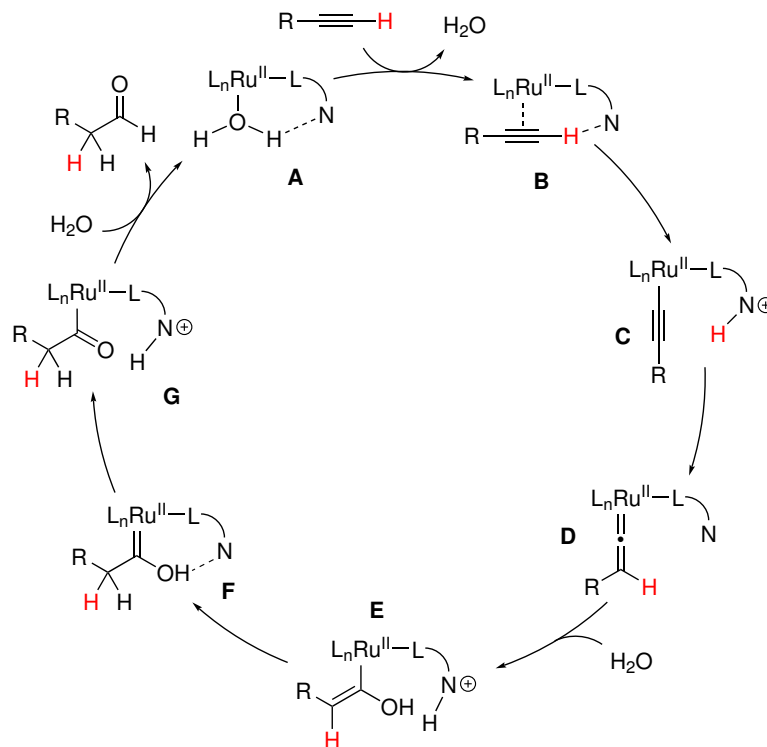


Schema 1.7: Standard-Vinylidenmechanismus der rutheniumkatalysierten anti-Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine.²¹

Im ersten Schritt erfolgt die Koordination des Substrats über die Dreifachbindung an das Metallzentrum zu einem η^2 -Alkin-Komplex (**A**), der zu der Vinylidenspezies **B** tautomerisiert. Durch einen nukleophilen Angriff von Wasser am elektrophilen Vinyliden- α -Kohlenstoff entsteht ein Hydroxycarbenintermediat (**C**), aus dem eine Acyl- (**E**) oder Acylhydridspezies (**D**) hervorgeht. Der Katalysezyklus wird durch eine reduktive Eliminierung des Aldehyds aus **D** oder eine Protonolyse von **E** unter erneuter Koordination des Substrats abgeschlossen.

Auf Basis einer theoretischen Studie wurde von GROTJAHN *et al.* ein Mechanismus für ambifunktionelle Katalysatorsysteme vorgeschlagen (Schema 1.8), der Wechselwirkungen der heterocyclischen Liganden mit dem Substrat im Katalysezyklus be-

rücksichtigt.²⁵ Das zentrale Intermediat stellt ebenfalls eine Ruthenium(II)-Vinyliden-spezies dar.

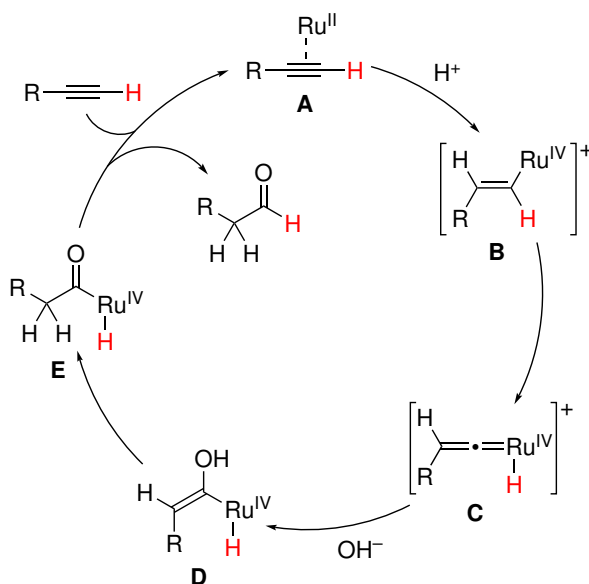


Schema 1.8: GROTJAHNS Mechanismus für ambifunktionelle Katalysatorsysteme unter Berücksichtigung kooperativer Ligandeffekte.²⁵

Der erste Schritt ist Koordination des Alkins an das Metallzentrum des Katalysators **A** zu einem π -Alkinkomplex (**B**). Zwischen dem Substrat und dem basischen Stickstoff des Ligand-Heterocyclus kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken und zu einem Protonentransfer auf den Liganden, woraus die Alkynylspezies **C** hervorgeht. Das Ru(II)-Vinylidenintermediat **D** wird anschließend durch die Übertragung des Protons vom Liganden auf den β -Kohlenstoff des Acetylidliganden gebildet. Durch einen nukleophilen Angriff von Wasser am Vinyliden- C_α und einem erneuten Protonentransfer auf den ambifunktionellen Liganden und wieder zurück entstehen zunächst eine Hydroxyvinyl- (**E**) und anschließend die Hydroxycarbenspezies **F**. Durch Deprotonierung der Hydroxylgruppe von **F** und Protonierung des Acylliganden von **G** wird der Katalysator **A** unter Freisetzung des Aldehyds zurückgebildet. Wie deutlich zu erkennen ist, erfordert die Umwandlung der verschiedenen Intermediate ineinander den Transfer von Protonen, der durch Mitwirkung des ambifunktionellen Liganden beschleunigt wird.⁴⁰

Es sei angemerkt, dass der Alkinwasserstoff H-1 (rot hervorgehoben) sowohl im Standard-Vinylidenmechanismus (Schema 1.7) als auch in GROTJAHNS Mechanismus für ambifunktionelle Katalysatorsysteme (Schema 1.8) bei der Bildung des Vinylidenkomplexes auf das benachbarte Kohlenstoffatom (C_β) übertragen wird. Daher wird sich dieser Wasserstoff im Reaktionsprodukt am Kohlenstoffatom C-2 in α -Position zur Carbonylgruppe befinden, sofern kein Austausch mit dem Lösungsmittel stattfindet.

Ein alternativer Mechanismus (Schema 1.9), dessen Schlüsselintermediat im Gegensatz zu den vorherigen Mechanismen eine Ru(IV)-Hydridovinylidenspezies darstellt, wurde von WAKATSUKI für das CpRuCl(dppm)-Katalysatorsystem postuliert.²⁶



Schema 1.9: WAKATSUKIS Mechanismus der anti-Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine über eine Ru(IV)-Hydridovinyliden-Spezies für das CpRuCl(dppm)-System.²⁶

Der erste Schritt des vorgeschlagenen Katalysezyklus ist ebenfalls die Koordination des Substrats über die $C\equiv C$ -Dreifachbindung zu einem η^2 -Alkinkomplex (A), der jedoch anschließend von Wasser protoniert wird, wodurch ein Ru(IV)-Vinylkomplex (B) entsteht. Durch die folgende 1,2-Hydridverschiebung wird die Hydridovinylidenspezies C generiert. Der nukleophile Angriff eines Hydroxidions auf das Vinyliden- α -Kohlenstoffatom führt zur Bildung des Hydroxyvinylkomplexes D, aus dem der Acylhydridokomplex E hervorgeht. Der Zyklus wird durch reduktive Eliminierung des Aldehyds vervollständigt und ein Ruthenium(II)-Komplex zurückgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich die Position des rot hervorgehobenen Alkinwasserstoffs

H-1 im Reaktionsprodukt im Vergleich zu den vorherigen beiden Mechanismen unterscheidet.

Die Formulierung eines alternativen Mechanismus war die Schlussfolgerung aus einer mechanistischen Studie,²⁶ die sich wesentlich auf zwei entscheidende experimentelle Befunde stützte: Erstens, der kationische Ruthenium(II)-Vinylidenkomplex $[\text{CpRu}=\text{C}=\text{CHPh}(\text{dppm})]\text{PF}_6$ (**13**) als wichtiges Intermediat des Standard-Vinylidenmechanismus besitzt keine katalytische Aktivität. Und zweitens, bei Hydratisierung eines terminal deuterierten Alkins ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$) mit H_2O und dem Modellkomplex $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) wird Deuterium ausschließlich in der Formylposition (H-1) des Aldehyds eingebaut. Im Experiment mit umgekehrter Anordnung der Deuteriummarkierung (D_2O , $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) wird der Einbau fast exklusiv in α -Position zur Carbonylgruppe (H-2) des Aldehyds beobachtet und das unmarkierte H-1 im Alkin geht in unmarkiertes H-1 des Aldehyds über. Von diesen Schlüsselexperimenten abgesehen wurde der alternative Mechanismus weiter durch DFT-Rechnungen gestützt.

Kritik am alternativen Mechanismus: Zwar liefert WAKATSUKIS alternativer Mechanismus eine Erklärung für die Resultate der Deuterium-Markierungsexperimente, jedoch geben einige Aspekte des Katalysezyklus Anlass für eine kritische Betrachtung. So erscheint beispielsweise die Protonierung des π -Alkin-Komplexes durch Wasser (Schema 1.9, **A** \rightarrow **B**) in einem praktisch neutralen Reaktionsmedium fragwürdig, zumal Tautomerisierungen von η^2 -Alkin- zu Vinylidenkomplexen unter vergleichbaren Bedingungen bekannt sind.^{41,42}

Weiterhin findet kein Protonenaustausch des Ru(IV)-Hydridovinyliden-Intermediats (**C**) mit dem Lösungsmittel statt. Durch Abgabe eines Protons von **C** könnte leicht ein Ru(II)-Vinylidenkomplex (bekannte stabile Verbindungen) gebildet werden, was gleichzeitig den Übergang in den Standard-Vinylidenmechanismus (Schema 1.7) zur Folge hätte. Als Konsequenz hieraus ist auch die Nicht-Aktivität des Vinylidenkomplexes **13** schwer nachzuvollziehen.

Die Ergebnisse der Markierungsstudien stellen ein zentrales Argument für die mechanistische Hypothese dar. Jedoch wurden diese Schlüsselexperimente nicht mit dem hochaktiven Katalysator **1**, sondern mit $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) als Modellkomplex durchgeführt, der für die Alkinhydratisierung keinen aktiven Katalysator darstellt. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Katalyse ist somit unsicher.

1.1.3 Kinetische Isotopeneffekte

Als kinetischen Isotopeneffekt (KIE) bezeichnet man den Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, der durch die Substitution eines Atoms im Edukt durch ein schwereres Isotop hervorgerufen wird. Der KIE ist definiert als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante des leichteren k_{leicht} zu der des schwereren Isotopomeren k_{schwer} (Gleichung 1.1).⁴³

$$KIE = \frac{k_{\text{leicht}}}{k_{\text{schwer}}} \quad \text{z.B.} \quad \frac{k_H}{k_D} \quad \text{oder} \quad \frac{k_{^{12}\text{C}}}{k_{^{13}\text{C}}} \quad (1.1)$$

In der Regel sind kinetische Isotopeneffekte sehr klein, da unterschiedliche Isotope eines Elements einen geringen Massenunterschied aufweisen. Doch je leichter das Element ist, umso größer sind die relativen Differenzen. Somit treten die größten Effekte bei Wasserstoff auf, dessen Isotop Deuterium doppelt so schwer ist. Tritium besitzt sogar die dreifache Masse. Da Deuterium viel leichter zugänglich ist als Tritium und zudem nicht radioaktiv, erhalten k_H/k_D -Werte die größte Bedeutung.

Isotopeneffekte lassen sich quantenmechanisch erklären und beruhen auf den unterschiedlichen Nullpunktenergien (ZpE) der X–H- und der X–D-Bindung, die das unterste Schwingungsenergieniveau einer Bindung darstellen.⁴⁴ Die ZpE ist proportional zur Schwingungsfrequenz ν und gemäß

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad \text{mit} \quad m_r = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.2)$$

von der Kraftkonstante k der Bindung sowie der reduzierten Masse m_r abhängig, wodurch für den vollständigen Bruch einer X–H-Bindung weniger Aktivierungsenergie (E_a) benötigt wird, als für eine X–D-Bindung.⁴³

Primäre KIEs:

Findet der Bindungsbruch zu einem Isotop innerhalb des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Reaktion statt (Abbildung 1.4), spricht man von einem primären Isotopeneffekt und es resultieren für den Fall H versus D Werte von $KIE \gg 1$, deren Maximum bei 298 K mit einfachen Annahmen auf 6.5–7 berechnet werden kann.⁴³ Experimentell werden jedoch in der Regel kleinere Werte erhalten, da ein vollständiger Bruch der Bindung im Übergangszustand (TS) eher selten ist, sondern typi-

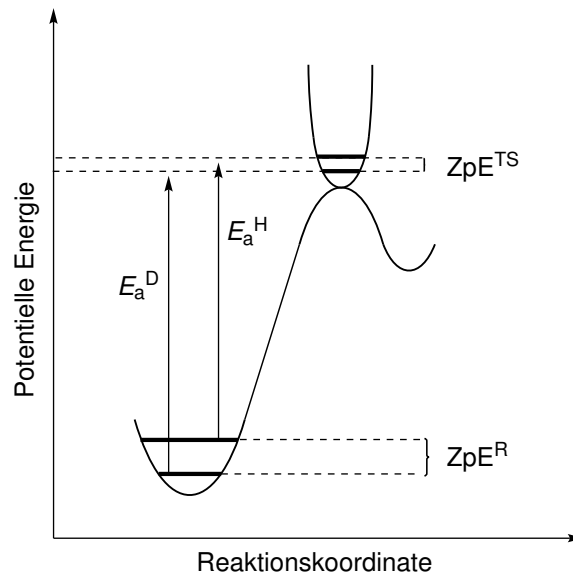


Abbildung 1.4: Reaktionskoordinate für einen primären KIE.⁴³

scherweise eine neue Bindung gebildet wird, während die alte partiell gebrochen ist. Beobachtungen ungewöhnlich großer KIEs wird die Beteiligung von Tunneleffekten zugeschrieben.⁴⁵

Sekundäre KIEs:

Auch wenn die C–D-Bindung während des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts nicht gebrochen wird, kann ein Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion festgestellt werden. Dieser ist jedoch deutlich geringer als ein primärer KIE und wird als sekundärer kinetischer Isotopeneffekt bezeichnet. Dieser tritt beispielsweise auf, wenn das Kohlenstoffatom der Bindung im Übergangszustand eine Änderung der Hybridisierung erfährt, wodurch die Deformationsschwingung der Bindung beeinflusst wird.⁴³ Die Potentialkurven werden mit steigendem s-Charakter durch die abnehmende Kraftkonstante flacher. Bei einer Umhybridisierung von z.B. sp^3 nach sp^2 besitzt der Übergangszustand partiell sp^2 -Charakter, wodurch die Differenz der Nullpunktenergien bei den Reaktanden größer ist als im Übergangszustand. Hierdurch ist die Aktivierungsenergie für Deuterium (E_a^D) größer als für Wasserstoff (E_a^H) und es wird ein normaler kinetischer Isotopeneffekt ($k_H/k_D > 1$) beobachtet. Dieser liegt typischerweise in einer Größenordnung von $k_H/k_D = 1.1$ – 1.2 .

Im umgekehrten Fall, also einer Umhybridisierung mit zunehmendem p-Charakter, ist durch die steiler werdende Potentialkurve die Differenz der Nullpunktenergien im Übergangszustand größer als bei den Reaktanden, wodurch E_a^D kleiner wird

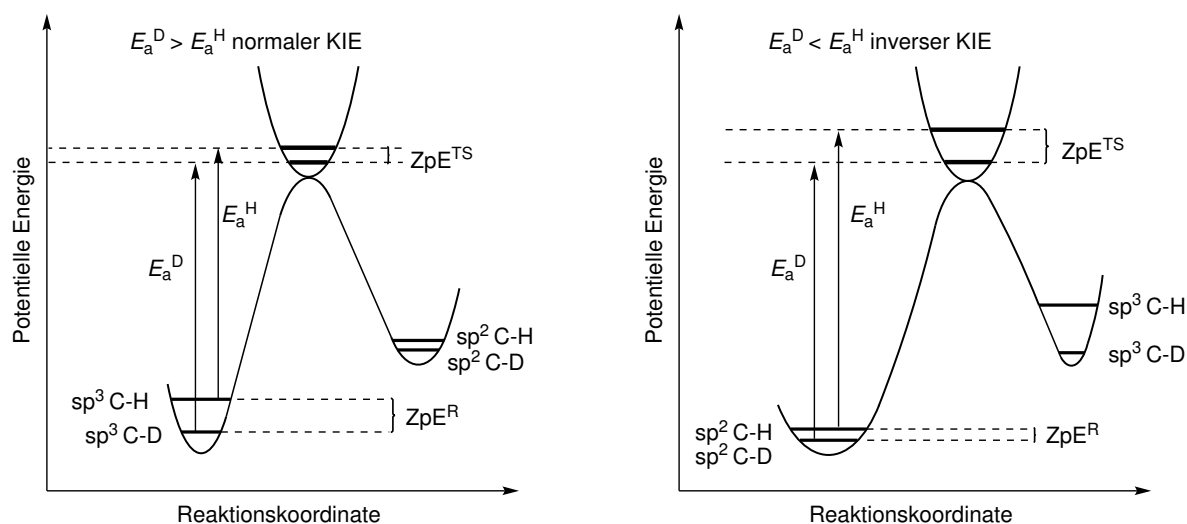


Abbildung 1.5: Links: Normaler sekundärer Isotopeneffekt ($k_H/k_D > 1$) bei Umhybridisierung von H/D–C(sp^3) nach H/D–C(sp^2). Rechts: Inverser sekundärer Isotopeneffekt ($k_H/k_D < 1$) bei Umhybridisierung von H/D–C(sp^2) nach H/D–C(sp^3).⁴³

als E_a^H . Hieraus resultiert eine Beschleunigung der Reaktion durch Substitution von Wasserstoff gegen Deuterium und ein inverser kinetischer Isotopeneffekt ($k_H/k_D < 1$) wird beobachtet, der in der Regel Werte zwischen $k_H/k_D = 0.8$ – 0.9 annimmt.⁴³

Gleichgewichts isotopeneffekte:

Auch Gleichgewichte können durch Substitution einer C–H- gegen eine C–D-Bindung beeinflusst werden. Der Gleichgewichts isotopeneffekt (EIE) repräsentiert die Gleichgewichtskonstante K_{eq} , die als Verhältnis der KIEs von Hin- (k) und Rückreaktion (k') definiert ist.

$$K_{eq} = \frac{k_H/k_D}{k'_H/k'_D} \quad (1.3)$$

Maßgeblich sind hierbei die Energiedifferenzen ΔE^H und ΔE^D zwischen den Nullpunktenergien von Reaktanden und Produkten. Ist $\Delta E^D > \Delta E^H$ wird das Gleichgewicht bei einer Substitution von Protium gegen Deuterium in Richtung der Reaktanden verschoben, während im umgekehrten Fall die Produktbildung bevorzugt wird (Abbildung 1.6).

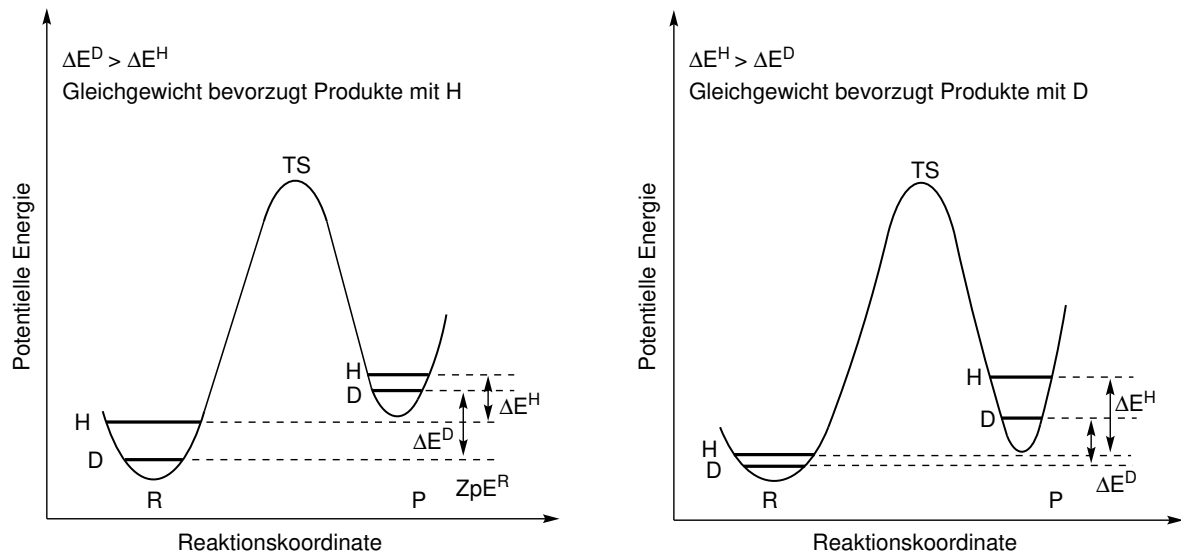


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Gleichgewichts-Isotopeneffekts. Links: Isotopensubstitution bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Reaktanden. Rechts: Durch $\Delta E^H > \Delta E^D$ wird mit Deuterium die Produktseite im Gleichgewicht bevorzugt.⁴³

1.2 Aufgabenstellung

Die alternative mechanistische Hypothese von WAKATSUKI *et al.* für die anti-Markovnikov-Hydratisierung mit dem CpRuCl(dppm)-Katalysatorsystem, die sich substantiell vom Standard-Vinylidenmechanismus und GROTJAHNS Mechanismus für ambifunktionelle Katalysatorsysteme unterscheidet, ist mit Unsicherheiten behaftet (vgl. Seite 14). Fundamentale Daten wie die Kinetik der katalytischen Reaktion sind bislang unbekannt. Daher soll eine vergleichende Untersuchung der wichtigsten bisher beschriebenen Katalysatorsysteme* vorgenommen werden, mit dem Ziel Gemeinsamkeiten und Abweichungen bei deren Mechanismus festzustellen.

Anhand von kinetischen Daten und Isotopenmarkierungsexperimenten, die sowohl den Isotopeneinbau als auch kinetische Isotopeneffekte umfassen, soll geklärt werden, welcher der postulierten Mechanismen für die jeweiligen Katalysatoren Gültigkeit besitzt.

Von zentraler Bedeutung ist die Entwicklung einer auf alle Systeme anwendbare Modellreaktion und einer analytischen Methodik, mit der auf einfache Art und Weise mittels quantitativer NMR-Methoden (qNMR) simultan kinetische Parameter sowie der Deuteriumeinbau in den mechanistisch relevanten Positionen sowohl des Aldehyds, als auch des Alkins, evaluiert werden können.

Ein Schwerpunkt liegt auf dem Katalysatorsystem von WAKATSUKI, für das zusätzlich Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten von Metall- und Substratkonzentration untersucht werden sollen, um Reaktionsteilordnungen der jeweiligen Komponenten zu bestimmen. Die Synthese potentieller katalytischer Intermediate, wie des Vinylidenkomplexes aus CpRuCl(dppm) und Phenylacetylen und die Untersuchung deren katalytischer Aktivität ist ebenfalls Gegenstand dieser Studie.

Darüber hinaus soll geklärt werden, ob WAKATSUKIS Experimente mit dem Komplex CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) als Katalysator durch uns reproduziert werden können und welche Prozesse sowohl hiermit, als auch mit dem analogen Indenylkomplex η^5 -(C₉H₇)RuCl(PPh₃)₂ (**14**) ablaufen.

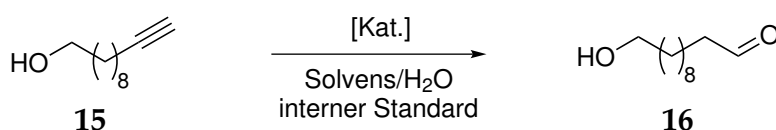
* Entsprechende Daten zu GROTJAHNS Katalysator [CpRu(*t*-Bu-PyPPh₂)₂(MeCN)]OTf (**5**, *t*-Bu-PyPPh₂ = 2-Diphenylphosphino-6-*tert*-Butylpyridin) lagen aus der Arbeitsgruppe von GROTJAHN vor. Daher und weil aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum Ru-ARPYPHOS-Katalysatorsystem von vergleichbaren Ergebnissen beider Systeme auszugehen ist, wurde der Katalysator **5** von uns nicht experimentell untersucht.

Ferner sollte die konzeptionelle Kombinierbarkeit der Katalysatorsysteme von WAKATSUKI und GROTHJAHN anhand eines Komplexes, der sowohl über ein chelatisierendes Bisphosphan-Rückgrat verfügt, als auch ambifunktionelle Eigenschaften besitzt, untersucht werden, indem die kinetischen Daten einer katalytischen Alkinhydratisierung dieses Komplexes denen des Chelatkomplexes $\text{CpRuCl}(\text{dppe})$ gegenübergestellt werden.

1.3 Resultate und Diskussion

1.3.1 Modellreaktion und Methodik

Modellreaktion: Die Modellreaktion für die kinetischen Untersuchungen der anti-Markovnikov-selektiven Hydratisierung terminaler Alkine ist in Schema 1.10 mit 10-Undecin-1-ol (**15**) als Modellsubstrat gezeigt. Die Anforderungen an das Substrat sind



Schema 1.10: Modellreaktion für kinetische Untersuchungen der anti-Markovnikov-Hydratisierung mit verschiedenen Katalysatorsystemen.

einerseits eine hinreichende Hydrophilie, um eine vollständige Löslichkeit in den wasserreichen Reaktionsmedien zu garantieren, jedoch muss es auch lipophil genug sein, um die Extrahierbarkeit bei einer wässrigen Aufarbeitung zu gewährleisten. Es wurden zunächst Vorversuche mit 1-Decin (**17**) als Substrat in *iso*-Propanol-Wasser (10:3 (v/v)) durchgeführt und Aliquote des Reaktionsgemischs in CDCl₃ ¹H NMR-spektroskopisch analysiert. Die erhaltenen Spektren waren jedoch aufgrund der im Vergleich zu den relevanten Verbindungen sehr großen und breit auslaufenden Signale des *iso*-Propanols nur unzureichend integrierbar. Für eine akkurate Analyse der Reaktionskomponenten war deshalb eine Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum notwendig. Dies führte jedoch zu einer geringen Wiederfindung (Summe aus Edukt und Produkten), was vermutlich auf die Flüchtigkeit von 1-Decanal (**18**) und/oder 1-Decin (**17**) zurückzuführen ist.

Aufgrund der geringeren Flüchtigkeit hat sich das polare 10-Undecin-1-ol (**15**) als besonders geeignet erwiesen, das zudem dünnschichtchromatographisch einfacher detektiert werden kann. Durch die polare Gruppe ist der *R_f*-Wert des Edukts niedriger als bei 1-Decin. Ein weiterer Vorteil des Alkinols **15** ist, dass die Methylengruppe, die die Hydroxy-Funktionalität trägt, sehr weit vom Reaktionszentrum entfernt ist, wodurch sich die chemischen Verschiebungen der Reaktionskomponenten an dieser Stelle praktisch nicht unterscheiden. Dies hat zur Konsequenz, dass sich die Wiederfindung des Edukts als Summe aus Edukt und allen Produkten mit einer intakten CH₂OH-Endgruppe sehr leicht durch Integration dieses Signals überprüfen lässt.

Potentielle Nebenprodukte der Hydratisierung von **15** sind in Abbildung 1.7 dargestellt.

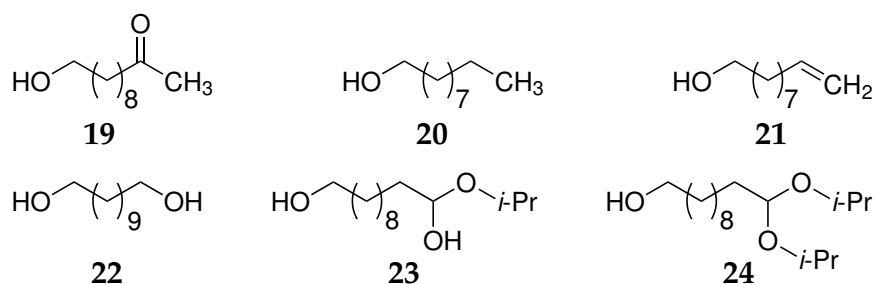
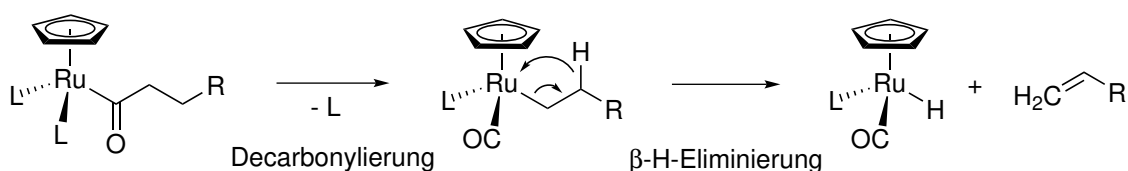


Abbildung 1.7: Mögliche Nebenprodukte der anti-Markovnikov-Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol (**15**).

Hierzu zählen neben dem Markovnikov-Produkt (dem Methylketon **19**) die um ein Kohlenstoffatom kürzeren Verbindungen 1-Decanol (**20**) sowie 9-Decen-1-ol (**21**), die aus einem Decarbonylierungsprozess einer Acylspezies (vgl. Schema 1.2) resultieren. Das terminale Olefin **21** kann durch β -Hydrideliminierung aus einem Carbonyl-Alkyl-Komplex (Schema 1.11) freigesetzt werden.²¹ Die Verbindungen **22–24** können als Nebenprodukte auftreten, wenn *iso*-Propanol als Lösungsmittel verwendet wird. Das α,ω -Diol **22** kann durch Reduktion, z.B. über Transferhydrierung des Aldehyds **16** mit *iso*-Propanol als Wasserstoffdonor entstehen. Durch Acetalisierung des Aldehyds **16** mit *iso*-Propanol können die Hemi- (**23**) und Vollacetale (**24**) als Nebenprodukte auftreten.



Schema 1.11: Bildung terminaler Olefine durch β -Hydrideliminierung nach Decarbonylierung.²¹

Analysemethode: Die ¹H NMR-Spektroskopie stellt aufgrund der stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der terminalen Alkin- ($\delta \approx 1.9$ ppm) und Formylwasserstoffe ($\delta = 9\text{--}10$ ppm) eine ideale Methode zur gleichzeitigen Beobachtung von Edukt und Produkt dar.

In Abbildung 1.8 sind Ausschnitte der ¹H NMR-Spektren des Alkins **15** und des Aldehyds **16** gegenübergestellt. Für beide Verbindungen existieren je zwei isolierte Si-

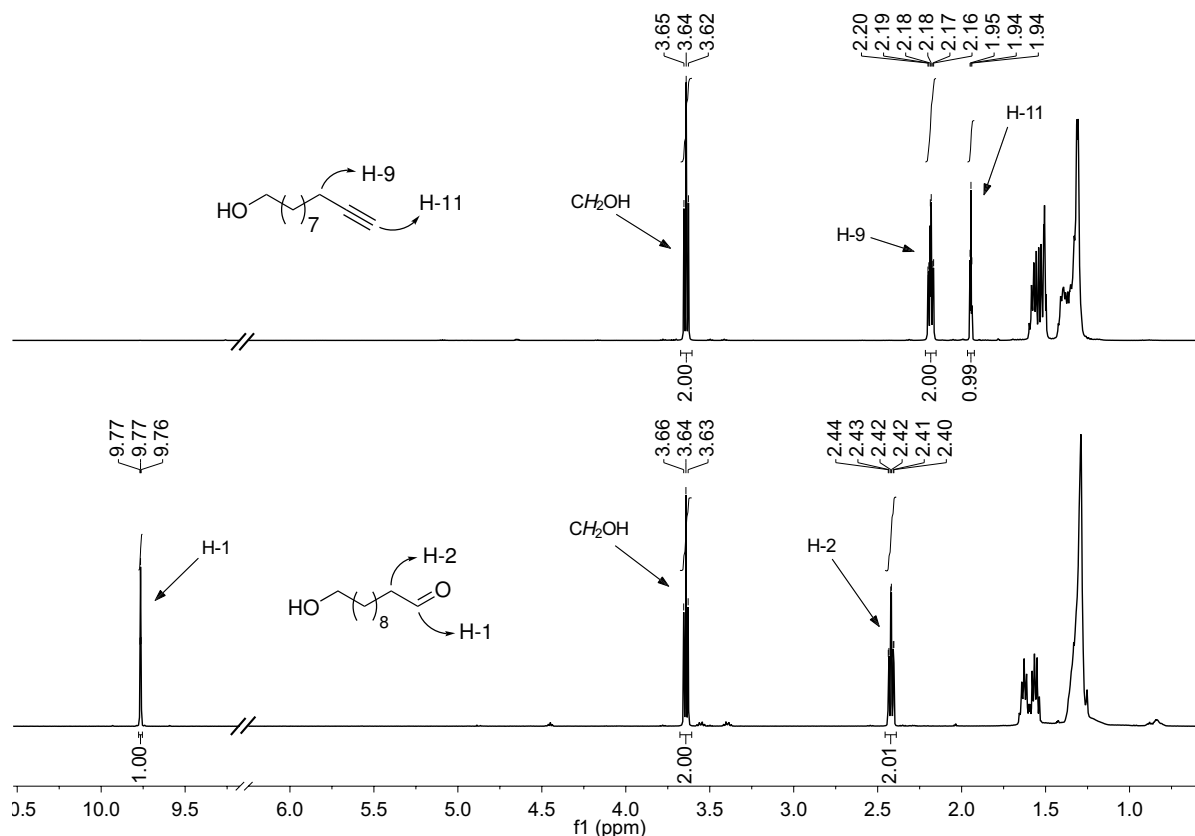


Abbildung 1.8: Ausschnitte der ^1H NMR-Spektren von Substrat **15** (oben) und Produktaldehyd **16** (unten).

gnale, die eine gleichzeitige Beobachtung beider Komponenten in einem Reaktionsgemisch ermöglichen. Diese gehören zu H-11 ($\delta = 1.94$, t, $J = 2.6$ Hz) und H-9 ($\delta = 2.18$, td, $J = 7.1, 2.6$ Hz) des Alkins sowie zu H-1 ($\delta = 9.77$, t, $J = 1.9$ Hz) und H-2 ($\delta = 2.42$, td, $J = 7.4, 1.9$ Hz) des Aldehyds. Die identische chemische Verschiebung des Signals der CH_2OH -Methylengruppe beider Verbindungen ($\delta \approx 3.64$ ppm) ermöglicht eine einfache Bestimmung der Wiederfindung als Summe von **15** und **16**.

Abbildung 1.9 zeigt Ausschnitte aus den ^1H NMR-Spektren einiger möglicher Nebenprodukte der Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol (**15**). Das Methylketon **19** und 1-Decanol (**20**) können anhand der Signale der terminalen Methylgruppe (**19**: $\delta_{\text{H}} 2.13$; **20**: $\delta_{\text{H}} 0.88$) detektiert werden, das Alkenol **21** über die Olefinsignale ($\delta_{\text{H}} 4.96$ bzw. 5.80). Das α,ω -Diol **22** ist in Spektren der Reaktionsgemische hingegen schwieriger zu identifizieren, da es aufgrund seiner Funktionalität und symmetrischen Struktur kein isoliertes Signal besitzt. Jedoch wird bei Gegenwart von **22** durch die zusätzliche CH_2OH -Endgruppe ein Integralwert dieses Methylensignals erhalten, der den Erwartungswert für je eine CH_2OH -Gruppe pro Reaktionsprodukt übersteigt, was

den Hinweis auf das Diol liefert.

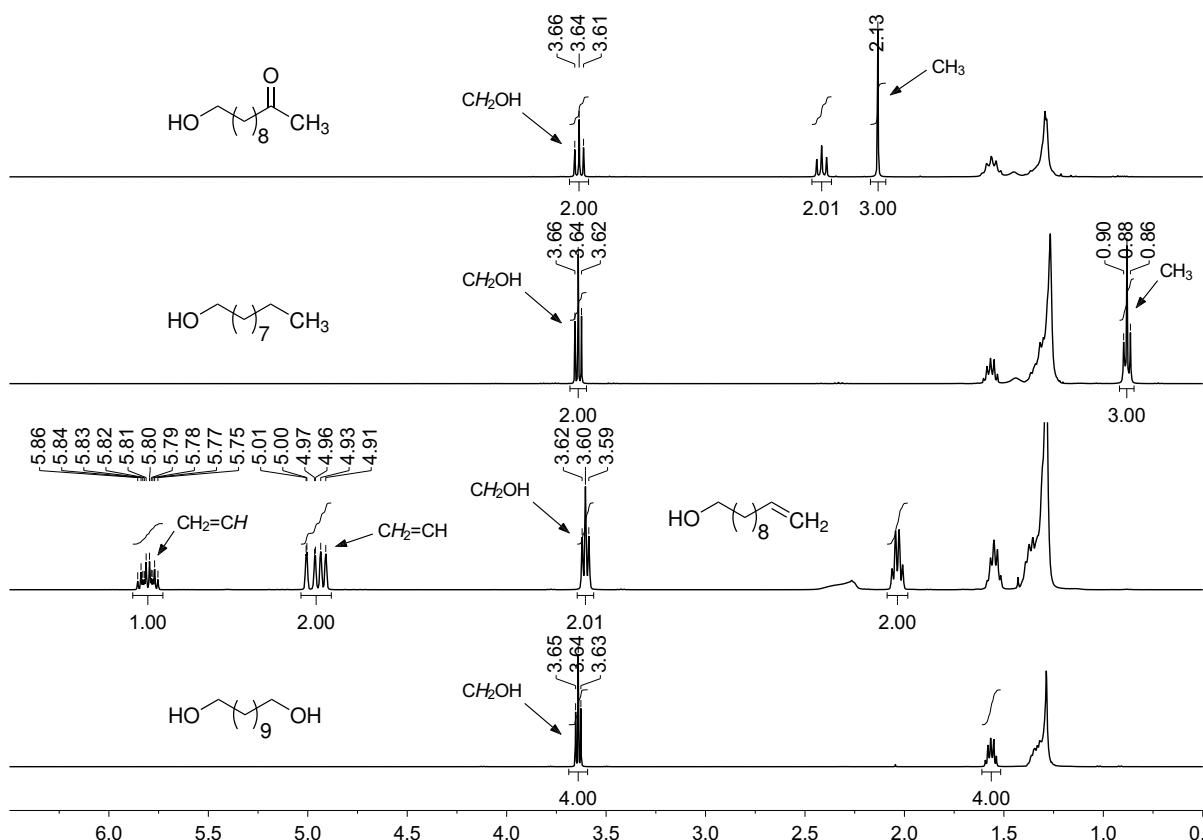


Abbildung 1.9: Ausschnitte der ^1H NMR-Spektren möglicher Nebenprodukte der anti-Markovnikov-Hydratisierung von Substrat **15**. Von oben nach unten: Methylketon **19**, 1-Decanol (**20**), 10-Undecen-1-ol (**25**) als Referenzverbindung für 9-Decen-1-ol (**21**), 1,11-Undecandiol (**22**).

Da zwischen Signalintegral und Stoffmenge im NMR-Spektrum unter optimierten Messbedingungen ein direkt proportionales Verhältnis besteht, können durch Verwendung einer bekannten Menge eines internen Standards absolute Stoffmengen und Konzentrationen der einzelnen Komponenten ermittelt werden. Dafür ist die Verlässlichkeit des Signalintegrals von immenser Wichtigkeit, auf die mehrere Faktoren Einfluss haben. Hierzu gehört unter anderem, dass die zu analysierenden Signale im Spektrum klar separiert sind, da Überlagerungen mit Fremdsignalen zur Überschätzung des erhaltenen Werts führen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist auch anzuführen, da mit abnehmender Signalintensität der Einfluss des Rauschens und Ungleichmäßigkeiten der Basislinie auf den Integralwert zunimmt.

Auch das Relaxationsdelay, also die Wartezeit zwischen zwei Pulsen bei der NMR-Messung, spielt eine wichtige Rolle. Wird ein Puls angelegt, bevor die makroskopi-

sche Magnetisierung in ihren Gleichgewichtszustand zurückgekehrt ist, hat dies zur Folge, dass zu kleine Werte für die Integrale erhalten werden. Von Bedeutung sind hierbei die T_1 -Relaxationszeiten, da diese größer als die T_2 -Zeiten sind. Die longitudinale Relaxationszeit kann mithilfe des *inversion recovery* Experiments bestimmt werden und liegt für Protonen im Bereich von 0.1–10 Sekunden. Als Faustregel gilt, dass das Delay fünfmal T_1 betragen sollte, um ein Höchstmaß an Präzision zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde standardmäßig ein Delay von 20 Sekunden verwendet. Dieser Wert erwies sich in zahlreichen Experimenten als ausreichend, um Konsistenz der Integrale innerhalb gleicher Moleküle für unterschiedliche Positionen herzustellen.

Bei Hydratisierungen mit terminal deuteriertem Alkin (11-D₁)-**15** oder D₂O kann der Deuteriumgehalt bei H/D-11 des Substrats während der Reaktion durch Integration des Signals von H-11 gegen das Signal der propargylischen Methylengruppe (H-9) bestimmt werden. Eine analoge Ermittlung des Deuteriumeinbaus an C-1 und C-2 des Aldehyds ist hingegen nicht möglich, da die einzigen isolierten Signale des Produkts im NMR-Spektrum H-1 und H-2 entsprechen (vgl. Abbildung 1.8) und somit kein weiteres Aldehydsignal existiert, gegen das eine Integration möglich ist.

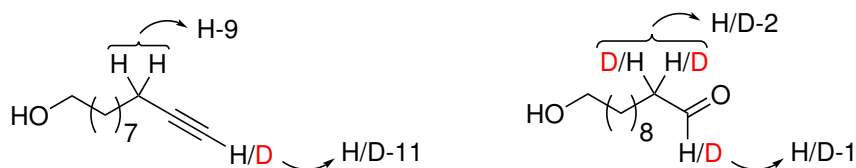
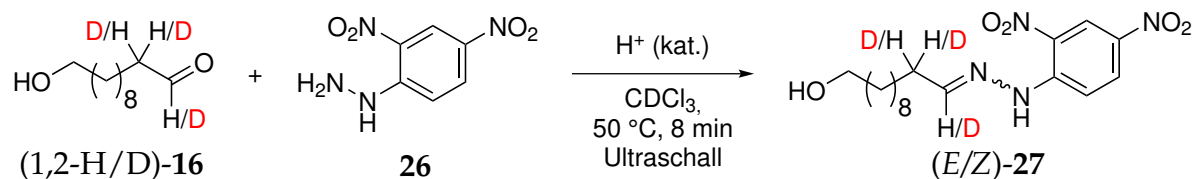


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung der potenziell deuterierten Positionen von Substrat (links) und Produkt (rechts).

Aus diesem Grund wurde eine analytische *in situ*-Derivatisierungsmethode entwickelt, die die Quantifizierung von H/D an C-1 und C-2 des Aldehyds erlaubt. Hierfür wird der Aldehyd säurekatalysiert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH, **26**) zum entsprechenden Hydrazone (**27**) umgesetzt (Schema 1.12).

Vor der Derivatisierung wird ein ¹H NMR-Spektrum einer Probe des Reaktionsgemischs aufgenommen und die Signale von H-1 und H-2 des partiell deuterierten Aldehyds gegen den internen qNMR-Standard integriert, was die Informationen über nicht-deuteriertes Produkt liefert. Anschließend wird ein Überschuss des Derivatisierungsreagenzes **26** sowie eine katalytische Menge Trichloressigsäure zu der gemesse-



Schema 1.12: *In situ*-Derivatisierung von partiell deuteriertem Aldehyd 16 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (26).

nen Probe in das NMR-Röhrchen gegeben und die Suspension unter regelmäßigem Schütteln für acht Minuten in einem Ultraschallbad auf 50 °C erwärmt, wodurch eine quantitative Umsetzung zum Hydrazone erreicht wird. Das Hydrazone entsteht als Gemisch des *E*- und *Z*-Isomers. Durch die Messung eines weiteren NMR-Spektrums kann die Gesamtstoffmenge von deuteriertem und nicht-deuteriertem Aldehyd in Form des Dinitrophenylhydrazons 27 durch Integration von H-6 (*E*+*Z*) gegen den internen Standard bestimmt werden.

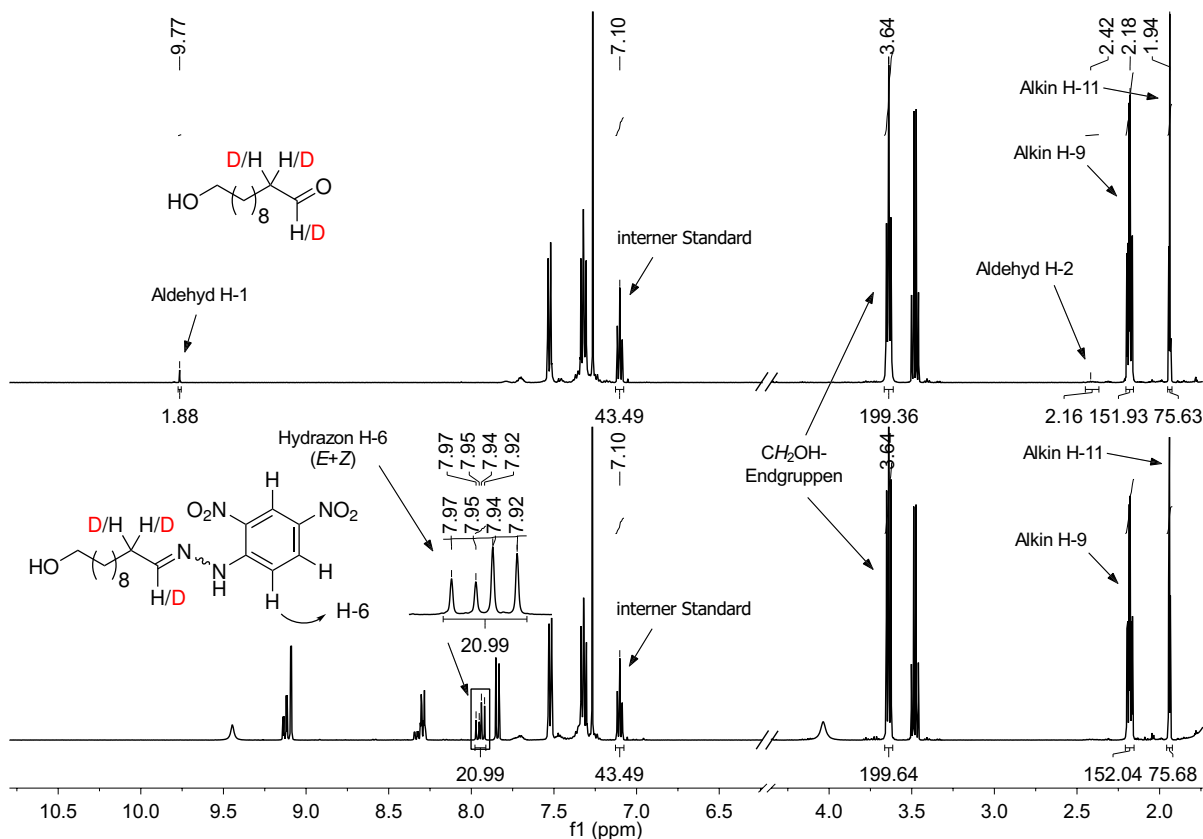


Abbildung 1.11: Ausschnitte von ¹H NMR-Spektren in CDCl₃ des Reaktionsgemischs einer Hydratisierung von Substrat 15 mit D₂O nach ca. 20% Umsatz. Oben: Vor Derivatisierung; Integration von H-1 und H-2 des partiell deuterierten Aldehyds gegen den internen qNMR-Standard. Unten: Nach Derivatisierung; Bestimmung der Aldehyd-Gesamtmenge durch Integration von H-6 des Hydrazons 27.

In Abbildung 1.11 sind exemplarisch NMR-Spektren eines Reaktionsgemischs einer Hydratisierung von **15** mit D₂O vor und nach der Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**26**) dargestellt. Der Integralwert des internen Standards ($\int(I.S.)$) entspricht dem Stoffmengenverhältnis von internem Standard zu eingesetztem Alkin in Prozent ($\int(I.S.) = n_{I.S.}/n_{Alkin} \cdot 100\%$). Für H/D-1 des Aldehyds ergibt sich in diesem Beispiel anhand der Integralverhältnisse von H-1 des Aldehyds (1.88) zu H-6 des Hydrazons (20.99) gemäß $\int(H-1_{Aldehyd})/\int(H-6_{Hydrazon}) \cdot 100\% = 1.88/20.99 \cdot 100\%$ ein Wasserstoffanteil von 9.0%, entsprechend einem Deuteriumeinbau von 91.0%.

Da es sich bei H/D-2 des Aldehyds um eine CH₂-Gruppe handelt folgt entsprechend $\frac{1}{2} \cdot \int(H-2_{Aldehyd})/\int(H-6_{Hydrazon}) \cdot 100\% = \frac{1}{2} \cdot 2.16/20.99 \cdot 100\%$ ein Deuteriumanteil von $2 \times 94.9\%$.

Interner Standard: Da Reaktionskinetiken untersucht werden sollen, was mehrere Proben zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten erfordert, ist es sinnvoll, dass der interne Standard bereits während der Reaktion zugegen ist. Die Probenahme wird hierdurch vereinfacht, da ein Aliquot des homogenen Reaktionsgemischs entnommen werden kann, ohne das exakte Probenvolumen berücksichtigen zu müssen. Über die Eignung eines Stoffes als interner Standard entscheiden mehrere wichtige Faktoren. Zum einen sollte er chemisch inert sein. Dies bedeutet, dass er weder mit einer der Komponenten Reaktionen eingehen, noch Einfluss auf die Reaktionskinetik, z.B. durch eine inhibierende Wirkung haben darf. Für den internen Standard gelten hinsichtlich seiner Löslichkeitseigenschaften die gleichen Ansprüche, wie für das Substrat. Da die Probenaufarbeitung einen Evakuierungsschritt mit einschließt, sollte der interne Standard zudem nicht flüchtig sein, um etwaige Verluste durch Verdampfung ausschließen zu können. Außerdem wird ein im ¹H NMR-Spektrum gut separiertes Signal benötigt, das eine verlässliche Integration ermöglicht.

Als interner Standard für die Experimente wurde vorrangig *N*-Pivaloylanilin (**28**) verwendet, dessen Wasserstoff in *para*-Position der Phenylgruppe ($\delta = 7.10$, tt, $J = 7.4, 1.1$ Hz, 1H) für die Integration herangezogen wurde. Die einzige Ausnahme stellt das Ru-ARPYPHOS *in situ*-Katalysatorsystem von HINTERMANN dar, bei dem durch

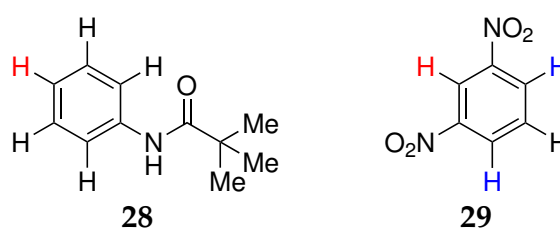
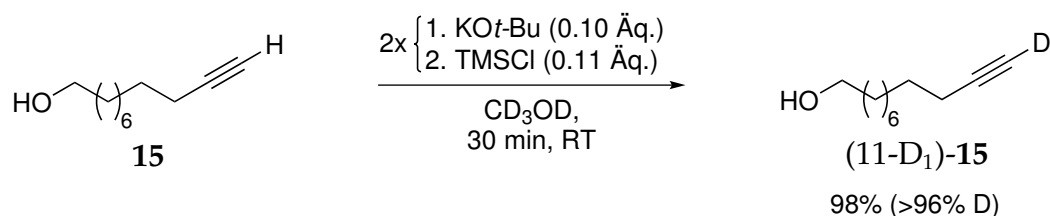


Abbildung 1.12: Struktur der internen qNMR-Standards **28** und **29**. Die Signale der hervorgehobenen Wasserstoffe wurden für die Integration verwendet.

Ligandaustausch mit dem Präkatalysator $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) Triphenylphosphan (**30**) freigesetzt wird, dessen Signale im ^1H NMR-Spektrum mit denen von **28** überlagern. In diesem Fall wurde 1,3-Dinitrobenzol (**29**) als interner qNMR-Standard verwendet, das sich trotz seiner potentiell oxidierenden Eigenschaften und geringeren Hydrophilie unter den Reaktionsbedingungen als geeignet erwies. Zur Integration können hier die Signale für H-2 ($\delta = 9.08$, t, $J = 2.2$ Hz, 1H) oder H-4 ($\delta = 8.60$, dd, $J = 8.2$, 2.2 Hz, 2H) genutzt werden.

Probenaufarbeitung: Für die NMR-Analytik störend ist insbesondere die Anwesenheit größerer Wasser- oder Lösungsmittelmengen in den Proben. Um diese zu entfernen wurden die Proben anfänglich über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockene eingengt (Methode **A**). Im späteren Verlauf dieser Arbeit wurde eine noch effektivere Methode verwendet (Methode **B**), bei der die Proben mit Diethylether verdünnt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Suspension anschließend im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockene eingengt wurden. Eine Anwendung der Methode **A** ist insbesondere mit NMP als Lösungsmittel aufgrund dessen hohen Siedepunkts nicht möglich. In beiden Fällen wurden die Rückstände in CDCl_3 aufgenommen, gründlich homogenisiert und zur Messung in ein NMR-Röhrchen filtriert.

1.3.2 Deuterierung von 10-Undecin-1-ol



Schema 1.13: Selektive terminale Deuterierung von Alkin **15** in (D_4)-Methanol.

Eine selektive Deuterierung des Alkins **15** in terminaler Position konnte durch Reaktion mit katalytischen Mengen (0.1 Äquivalente) einer Alkoxidbase in deuteriertem Methanol bei Raumtemperatur erreicht werden. Stöchiometrische Mengen Base sind hierbei nicht notwendig, da durch Deuterierung des Acetylids, also Übertragung von Deuteronen durch CD_3OD auf $\text{R-C}\equiv\text{C}^-$, laufend Alkoxid (CD_3O^-) gebildet wird, was seinerseits wieder als Base fungiert. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Chlorotrimethylsilan, einer flüchtigen „protonenfreien“ Lewis-Säure, beendet, worauf alle

flüchtigen Komponenten inklusive des Methanols im Vakuum entfernt wurden. Als Nebenprodukte entstehen *tert*-Butanol sowie der Trimethylsilylether von Methanol, die im Vakuum entfernt werden können und Kaliumchlorid, das als unlösliches Salz ausfällt und abfiltriert werden kann. Allerdings ist eine Wiederholung der Reaktionssequenz notwendig, um einen hohen Deuterierungsgrad des Alkins zu erzielen. Nach einer einfachen Umsetzung liegt der Deuteriumgehalt bei H/D-11 bei etwa 87%, der durch eine Wiederholung auf 96% gesteigert werden kann. Nach Kugelrohrdestillation im Vakuum wurde das Produkt in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten.

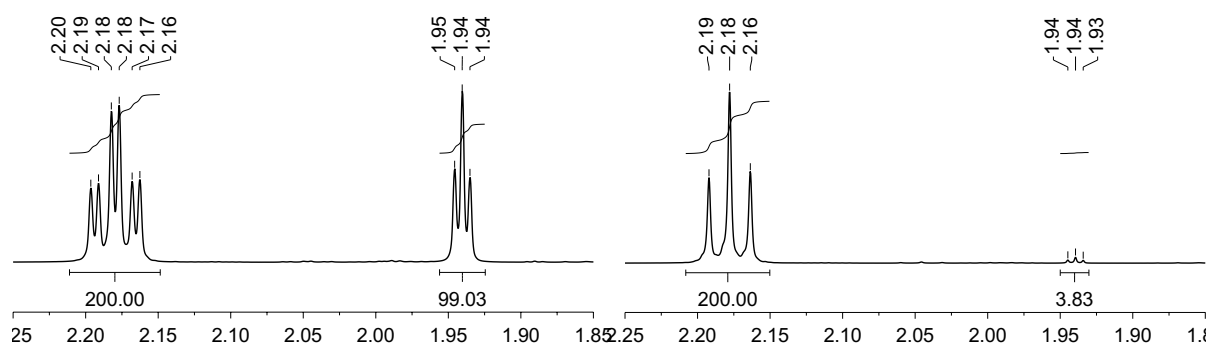
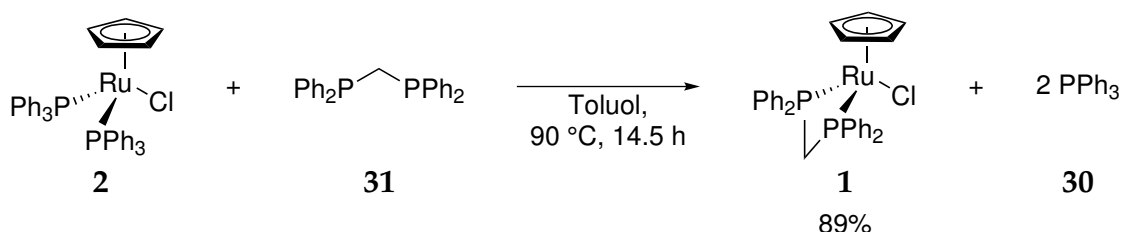


Abbildung 1.13: Ausschnitt aus dem ^1H NMR-Spektrum des Alkins **15** vor (links) und nach Deuterierung (rechts).

In Abbildung 1.13 ist ein Ausschnitt aus den ^1H NMR-Spektren des undeuterten (**15**, links) und des deuterierten Alkins ((11- D_1)-**15**, rechts) dargestellt. Zu erkennen ist das Signal für H-11 ($\delta = 1.94$ ppm), das im rechten Spektrum eine stark reduzierte Intensität aufweist, die der Restmenge (11- H_1)-**15** entspricht. Das zweite Signal ($\delta = 2.18$ ppm) gehört zur propargylichen Methylengruppe (H-9), welches sich durch die fehlende $^4J_{\text{H,H}}$ -Kopplung zu einem Triplet vereinfacht. Die $^4J_{\text{D,H}}$ -Kopplung ist nicht aufgelöst.

1.3.3 Untersuchung des WAKATSUKI-Systems

1.3.3.1 Synthese von CpRuCl(dppm)



Schema 1.14: Darstellung des Komplexes **1** durch Ligandenaustausch mit dppm (**31**).

Der Komplex CpRuCl(dppm) (**1**) wurde durch Ligandenaustausch des Triphenylphosphinkomplexes **2** mit Bis(diphenylphosphino)methan (dppm, **31**) anhand einer modifizierten Literaturmethode⁴⁶ dargestellt. Anstelle von Benzol wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet und das Produkt durch portionsweise Zugabe von *n*-Hexan zur stark aufkonzentrierten Reaktionslösung kristallisiert. Die in der Literatur angegebene Ausbeute konnte von 76% auf 89% gesteigert werden. Bei der Reaktion sind sowohl die Einhaltung einer geringen Konzentration (5 mmol/L), als auch die Verwendung von einem Äquivalent des chelatisierenden Liganden maßgeblich, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Wird die Reaktion zu konzentriert ausgeführt, kann freiwerdendes Triphenylphosphin (**30**) den Chelatliganden **31** teilweise vom Metallzentrum verdrängen, wodurch als Nebenprodukte heteroleptische Komplexe wie CpRuCl(PPh₃)(η¹-dppm) (**32**) gebildet werden.⁴⁷ Analog führt der Einsatz von mehr als einem Äquivalent Bis(diphenylphosphino)methan (**31**) zur Bildung des Komplexes mit zwei monodentaten dppm-Liganden (CpRuCl(η¹-dppm)₂ (**33**)) oder dinuklearer verbrückter Spezies (**34**) (Abbildung 1.14).

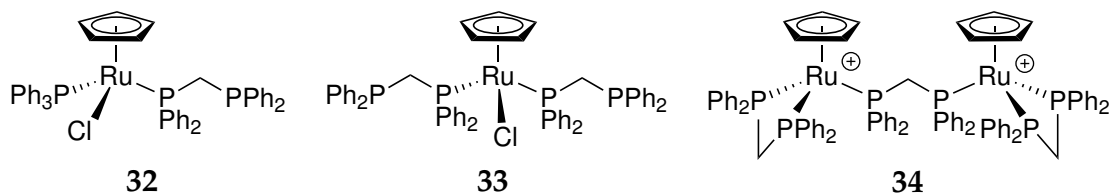


Abbildung 1.14: Nebenprodukte des Ligandenaustauschs von CpRuCl(PPh₃)₂ mit dppm (**31**).

Der Komplex wurde mittels ¹H und ³¹P NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ wird in Übereinstimmung mit der Molekülsymmetrie ein

Singulett für die zwei Phosphoratome des dpmm-Liganden bei $\delta = 13.0$ ppm beobachtet. Die Signallage unterscheidet sich signifikant von der des Eduktkomplexes **2** ($\delta_{\text{P}} 38.8$), was auf spezifische Effekte des Vierring-Chelateffekts* zurückzuführen ist.⁵⁰ Für die beiden diastereotopen Protonen der Methylenbrücke werden zwei Signale bei $\delta_{\text{H}} 4.35$ und 5.07 ppm erhalten. Durch die geminale Kopplung miteinander (${}^2J_{\text{H,H}} = 14.5$ Hz) sowie jeweils mit zwei Phosphoratomen (${}^2J_{\text{P,H}} = 11.2$, bzw. 10.1 Hz) ergibt sich für beide Signale das Aufspaltungsmuster eines Dubletts von Triplets, was der Erwartung entspricht. Dies ist insofern erwähnenswert, als es eine Abweichung zu den in der Literaturangaben⁴⁶ darstellt. Dort ist für die beiden Methylenwasserstoffe ein Multiplett bei $\delta = 2.4$ ppm angegeben, wobei die Autoren aber durch Hinzufügen eines Fragezeichens in Klammern schon die Unsicherheit dieser Angabe andeuteten. Hingegen stimmt die chemische Verschiebung des Cyclopentadienyl-Singuletts (beobachtet: $\delta_{\text{H}} 4.69$) gut mit dem Literaturwert ($\delta_{\text{H}} 4.70$) überein.

1.3.3.2 Untersuchung der Alkinhydratisierung mit CpRuCl(dpmm)

Präparative Hydratisierungen terminaler Alkine mit CpRuCl(dpmm) (**1**) werden typischerweise in *iso*-Propanol–Wasser (10:3 (v/v)) mit Katalysatorbeladungen von 2–10 mol% bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C durchgeführt.²⁸

Die kinetischen Untersuchungen der Reaktion wurden in Gegenwart von *N*-Pivaloylanilin (**28**) als internem Standard mit 10-Undecin-1-ol (**15**) als Substrat bei einer Beladung von 4 mol% **1** durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 80 °C reduziert, um geeignete Probenintervalle für Umsätze $\leq 30\%$ gewährleisten zu können und um eine Verdampfung des Lösungsmittels und eine damit verbundene Änderung der Konzentration während der Probenahmen zu minimieren. Eine zusätzliche Probe des Reaktionsgemischs wurde nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden genommen.

Das in den Proben enthaltene Lösungsmittel wurde entweder im Vakuum (Methode **A**) oder durch wässrige Aufarbeitung (Methode **B**) entfernt und die Reaktionsgemische ${}^1\text{H}$ NMR-spektroskopisch analysiert. Die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 wurden aus den Steigungen der Konzentration-Zeit-Diagramme erhalten und die Turnoverfrequenzen aus v_0 durch Division durch die Katalysatorkonzentration bestimmt.

* Die chemischen Verschiebungen in den Chelatkomplexen CpRuCl((Ph₂P)₂(CH₂)_n) betragen δ_{P} 13.0 ($n = 1$), 79.9 ⁴⁸ ($n = 2$) und 38.7 ⁴⁹ ($n = 3$); der Anstieg von $n = 1$ auf $n = 2$ und die Absenkung für $n = 3$ ist charakteristisch für homologe Phosphan-Chelatkomplexe mit zunehmender Ringgröße.⁵⁰

Tabelle 1.1: Hydratisierung von Substrat **15** mit 4 mol% CpRuCl(dppm).

$\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-C}\equiv\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{80 }^\circ\text{C, 24 h}]{\text{1 (4 mol\%)}, \text{ } i\text{-PrOH}}$			$\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CHO} + \dots$	
15			16 87.8%	
Nebenprodukte ^a			v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF _H [s ⁻¹]
$\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-C}\equiv\text{C}$	$\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$	$\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-C(O-}i\text{Pr)}_2$	5.48·10 ⁻⁶	1.16·10 ⁻³
15^b	20	24		
4.5%	1.8%	1.5%		

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; Katalysator: 20.8 μmol, 0.04 Äq.; Solvens: 2-Propanol-H₂O (3.3:1.0 mL); H₂O: 55.5 mmol, 107 Äq.; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**, 186 μmol). Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **28** bestimmt.

^aDas Allenol 9,10-Undecadien-1-ol (**35**), das zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten ist, konnte nach 24 h im NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

^bUnreagiertes Substrat.

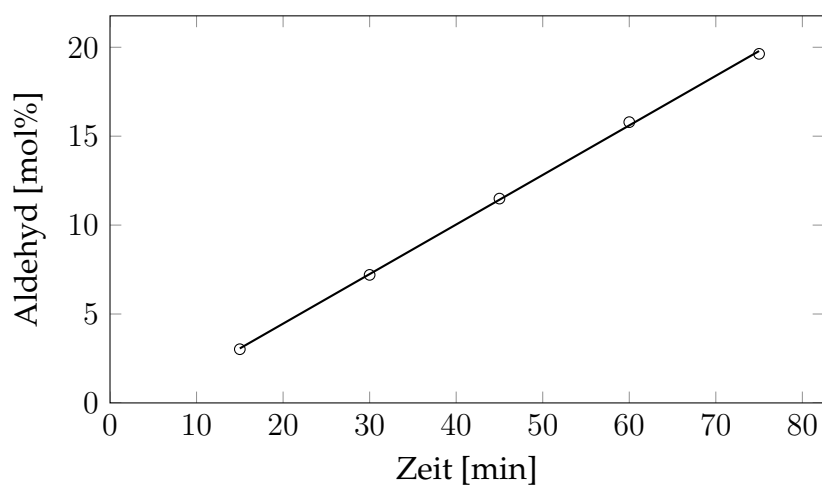


Abbildung 1.15: Reaktionsfortschritts-Diagramm der Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol mit 4 mol% CpRuCl(dppm) bei 80 °C.

Tabelle 1.1 zeigt die Ergebnisse der katalytischen Hydratisierung von Alkin **15** mit Komplex **1**. Die Proben der Reaktionslösung wurden wässrig aufgearbeitet. Die NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemischs nach 24 Stunden ergab einen Produktanteil von 87.8 mol%. Als Nebenprodukte konnten 1-Decanol (**20**, 1.8 mol%) an-

hand der terminalen Methylgruppe (δ_{H} 0.88) und Di-*iso*-propylacetal **24** (1.5 mol%) identifiziert werden. Das Acetal ist im NMR-Spektrum bei δ_{H} 4.54 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{O}i\text{-Pr})_2$) und 3.86 (sept, $J = 6.2$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) zu erkennen und entsteht durch eine Folgereaktion des Produktaldehyds **16** mit dem Lösungsmittel. Unreagiertes Alkin **15** lag im Reaktionsgemisch zu 4.5 mol% vor.

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter wurden innerhalb der ersten 75 Minuten der Reaktion Proben in einem Intervall von 15 Minuten genommen und die Produktbildung mittels qNMR analysiert. Das Reaktionsfortschritts-Diagramm ist in Abbildung 1.15 dargestellt und zeigt eine gute Linearität der Datenpunkte. Es wurde eine Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 5.48 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt. Mit einer Katalysatorkonzentration von $4.73 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ergibt sich eine Turnoverfrequenz von $\text{TOF}_{\text{H}} = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

1.3.3.3 Einfluss der Substrat- und Katalysatorkonzentrationen auf die Reaktionskinetik

Mit dem Ziel die Reaktionsteilordnungen beider Komponenten zu bestimmen, wurde der Einfluss von Substrat- $[S]_0$ und Katalysatorkonzentration $[M]_0$ auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Es wurde jeweils die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten (*initial rate method, IRM*) verwendet.⁵¹ Bei dieser Methode wird die Ausgangskonzentration $[A]_0$ des Analyten *A* variiert und die jeweilige Anfangsgeschwindigkeit v_0 bestimmt, während die Konzentrationen aller übrigen Komponenten konstant gehalten wird. Die Anfangsgeschwindigkeiten werden durch die Steigung der Geraden eines Konzentration-Zeit-Diagramms erhalten, während sich die Teilordnung von *A* aus der Steigung einer der doppelt logarithmischen Auftragung von $\log(v_0)$ gegen $\log([A]_0)$ ergibt.

Die Konzentration von CpRuCl(dppm) (**1**) wurde bei fixierter Substratkonzentration von $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in einem Bereich von $[M]_0 = 2.37\text{--}11.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ entsprechend einer Katalysatorbeladung von 2–10 mol% in Intervallen von 2 mol% variiert. Die Aufarbeitung der einzelnen Proben erfolgte gemäß Methode A (vgl. Abschnitt 5.2.4). Es wurde je eine Messreihe mit Substrat kommerzieller Qualität (Abb. 1.16 links) und mit destilliertem Substrat (rechts) durchgeführt. Die Umsätze der einzelnen Reaktionen lagen bei <30 mol%. Die Ergebnisse der beiden Messreihen sind in Abbildung 1.16 graphisch dargestellt.

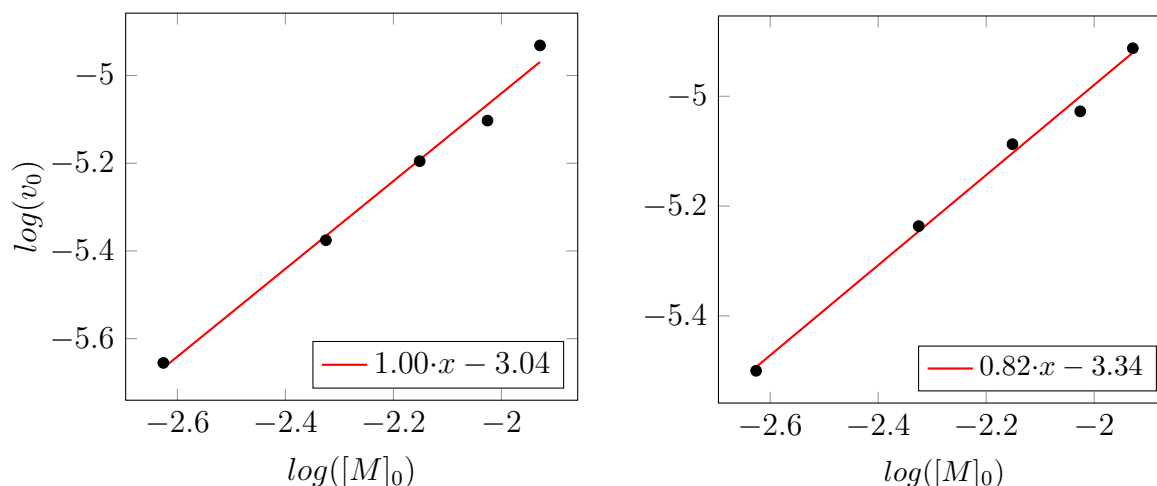


Abbildung 1.16: Auftragung von $\log(v_0)$ gegen $\log([M]_0)$ der beiden Messreihen.

Beide Diagramme zeigen eine gute Linearität der Datenpunkte, jedoch ergeben sich hinsichtlich der Steigung geringe Unterschiede. Durch die logarithmische Auftragung haben insbesondere die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen mit niedrigen Beladungen einen großen Einfluss. Diese besitzen jedoch gleichzeitig die größte relative Ungenauigkeit hinsichtlich der Einwaage des Komplexes. Aus beiden Messreihen ergibt sich im Mittel ein Wert von 0.91, woraus geschlossen werden kann, dass die Reaktion im Bezug auf die Katalysatorkonzentration erster Ordnung ist.

Die Konzentration des Substrats **15** wurde bei konstanter Katalysatorkonzentration in einem Bereich von $[S]_0 = 30\text{--}340 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert. Bei der Auftragung von $\log(v_0)$ gegen $\log([S]_0)$ (Abbildung 1.17) resultierte keine lineare Korrelation der Werte. Das Diagramm zeigt das charakteristische Profil einer Sättigungskinetik, da bei hohen Substratkonzentrationen nur noch eine geringe Steigerung der Anfangsgeschwindigkeiten erzielt wird und sich die Kurve asymptotisch an einen Maximalwert annähert.

Dies hat zur Folge, dass die Reaktionsteilordnung hinsichtlich des Substrats von dessen Konzentration abhängig ist. Für sehr geringe Konzentrationen wird eine Reaktion erster Ordnung und für sehr hohe Konzentrationen (Sättigung) eine Reaktion nullter Ordnung erhalten.⁵²

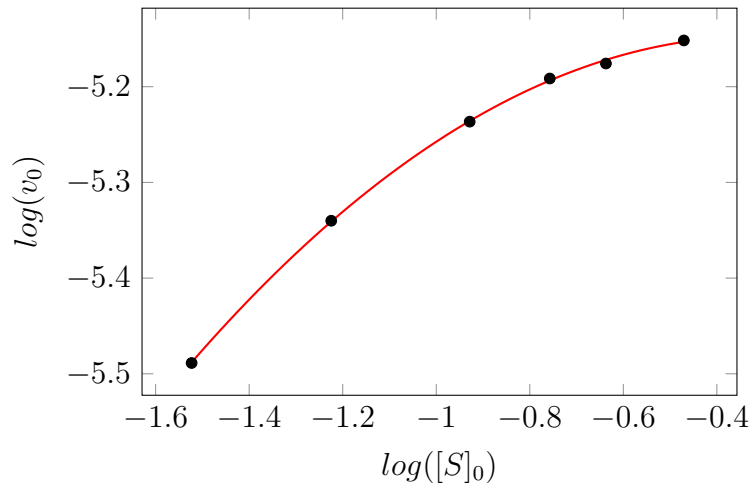
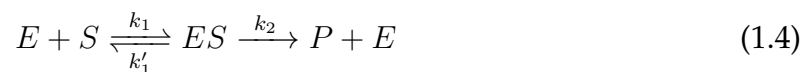


Abbildung 1.17: Doppelt logarithmische Auftragung der Anfangsgeschwindigkeiten gegen die Anfangskonzentrationen von 15.

Die Daten können entsprechend der MICHAELIS-MENTEN-Theorie^{52,53} für Enzymkinetik ausgewertet werden. Die enzymatisch katalysierte Reaktion eines Substrats S zu einem Produkt P wird durch Gleichung 1.4 beschrieben. Aus dem Enzym E und dem Substrat wird zunächst in einer Gleichgewichtsreaktion ein Enzym-Substrat-Komplex ES gebildet, aus dem das Produkt unter Freisetzung des Enzyms hervorgeht.

Unter der Annahme einer zeitlich konstanten Konzentration (*steady state approximation*) von ES gilt die MICHAELIS-MENTEN-Gleichung (1.5).



$$v_0 = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad \text{mit} \quad K_m = \frac{k'_1 + k_2}{k_1} \quad (1.5)$$

Neben der Maximalgeschwindigkeit v_{max} ist die MICHAELIS-MENTEN-Konstante K_m eine wichtige Kennzahl und ist als die Substratkonzentration definiert, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit $v_0 = \frac{1}{2} \cdot v_{max}$ entspricht und somit Halbsättigung erreicht ist. Zur Bestimmung beider Kennzahlen existieren verschiedene graphische Methoden (Abbildungen 1.18 und 1.19), die Überwiegend eine Linearisierung der Daten verwenden.^{54,55} Hiervon gilt der HANES-WOOLF-Plot⁵⁶ als genauester, da durch die Auftragung von $[S]/v_0$ gegen $[S]$ eine homogenere Verteilung der Datenpunkte im Diagramm erzielt wird.⁵⁷ Die besten Werte werden jedoch durch eine nichtlineare

Regression aus dem MICHAELIS-MENTEN-Diagramm (v_0 gegen $[S]$) erhalten. Jedoch liefern in diesem Fall alle vier Methoden der Auftragung sowohl für K_m als auch für v_{max} sehr einheitliche Ergebnisse, wie aus Tabelle 1.2 ersichtlich ist.

Tabelle 1.2: Werte und Bestimmungsmethoden für K_m und v_{max} der unterschiedlichen Auftragungen.

Methode	K_m [mol·L ⁻¹]	v_{max} [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
LINEWEAVER-BURKE	$4.37 \cdot 10^{-2}$ (Steigung · v_{max})	$7.96 \cdot 10^{-6}$ (1/ y -Abschnitt)
EADIE-HOFSTEE	$4.39 \cdot 10^{-2}$ (negative Steigung)	$7.98 \cdot 10^{-6}$ (y -Abschnitt)
HANES-WOOLF	$4.37 \cdot 10^{-2}$ (y -Abschnitt · v_{max})	$7.97 \cdot 10^{-6}$ (1/Steigung)
MICHAELIS-MENTEN	$4.40 \cdot 10^{-2}$ (nichtlineare Regression)	$7.98 \cdot 10^{-6}$ (nichtlineare Regression)

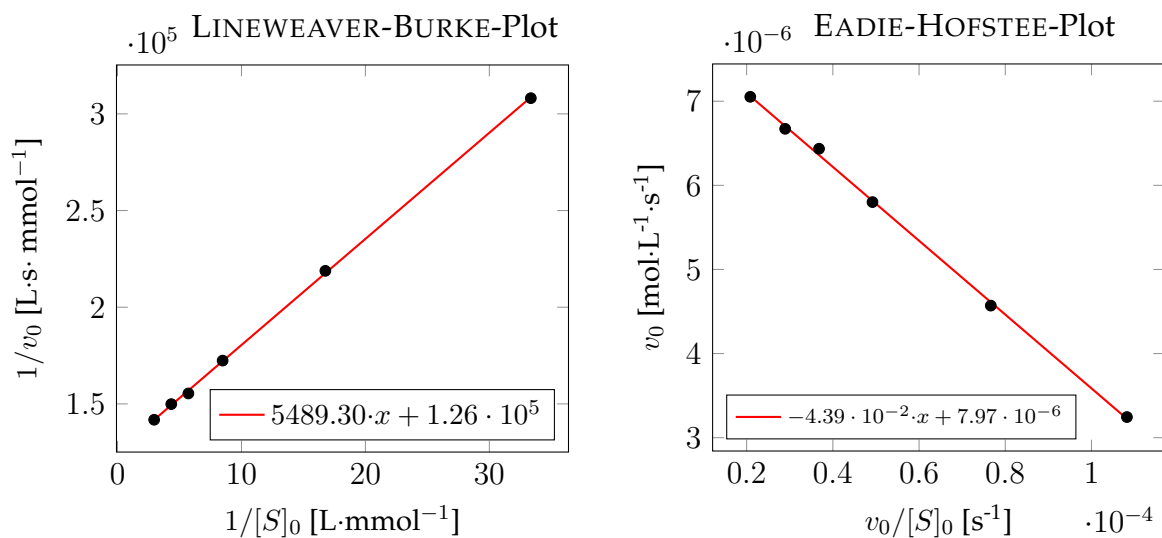


Abbildung 1.18: LINEWEAVER-BURKE- und EADIE-HOFSTEE-Plots.

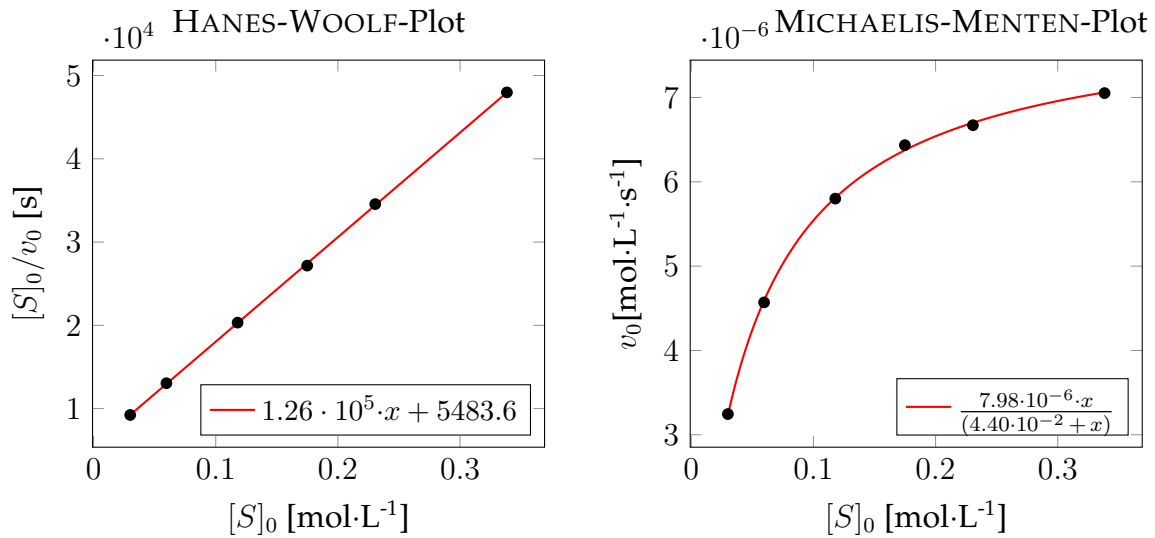


Abbildung 1.19: HANES-WOOLF- und MICHAELIS-MENTEN-Plots.

Die Konstante K_m beschreibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_n und nimmt für die meisten Enzyme einen Wert zwischen 10^{-1} und 10^{-7} mol·L⁻¹ an.⁵² Sie gilt als Maß für die Substrataffinität, wobei diese umso höher ist, je kleiner der Wert wird. Sie beträgt für Komplex 1 $K_m = 4.40 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹, entsprechend einem Enzym geringer Affinität.

Unter Berücksichtigung der Beobachtungen aus Abschnitt 1.3.3.5 (H/D-Austausch, Seite 50) kann angenommen werden, dass $k'_1 \ll k_1$ gilt und die Rückreaktion durch Dissoziation des Substrats vernachlässigt werden kann, wodurch sich die Gleichung für K_m zu

$$K_m = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{mit} \quad k'_1 \ll k_1 \quad (1.6)$$

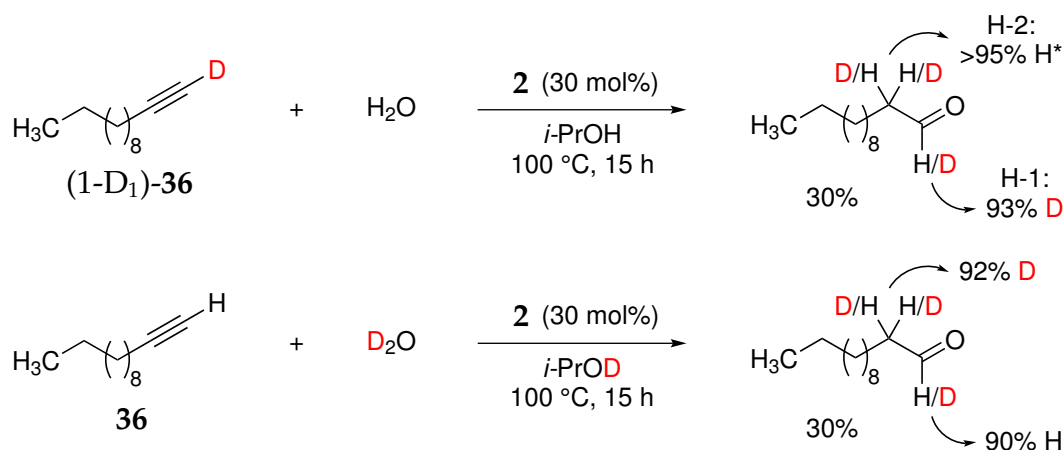
vereinfacht. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 lässt sich aus der Maximalgeschwindigkeit v_{max} ableiten, die der katalytischen Produktivität (TON, *turnover number*) bei vollständiger Sättigung entspricht. Unter dieser Voraussetzung ist die Produktbildungsgeschwindigkeit v_{max} unabhängig von der Substratkonzentration und k_2 kann bei bekannter Gesamtkonzentration der aktiven Zentren $[E]_T$ anhand der Gleichung

$$k_2 = \frac{v_{max}}{[E]_T} \quad (1.7)$$

berechnet werden.⁵² Mit einer Katalysatorkonzentration von $4.7 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹ ergibt sich somit für k_2 ein Wert von 1.70×10^{-3} s⁻¹. Hieraus lässt sich mit Gleichung 1.6 k_1 zu 3.86×10^{-2} L·mol⁻¹·s⁻¹ bestimmen.

1.3.3.4 Deuteriumeinbau und kinetische Isotopeneffekte

Wie bereits in Abschnitt 1.1.2 erwähnt, hatte WAKATSUKI Deuterium-Markierungsexperimente mit Dodecin (**36**) als Substrat der anti-Markovnikov-Hydratisierung zu Dodecanal (**37**) durchgeführt (Schema 1.15).²⁸ Allerdings wurde nicht der Katalysator **1**, sondern der Komplex CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) mit einer Beladung von 30 mol% verwendet, obwohl dieser Komplex in früheren Studien nicht signifikant katalytische Aktivität (35% Octanal mit 30 mol% **2** als „Katalysator“) gezeigt hatte.



Schema 1.15: Deuterium-Markierungsexperimente von WAKATSUKI an Dodecin (**36**) mit 30 mol% **2**.²⁸

* Anmerkung: Es wurde nicht spezifiziert, ob sich % H in dieser Position auf CH₂ oder CH = 100% bezieht.

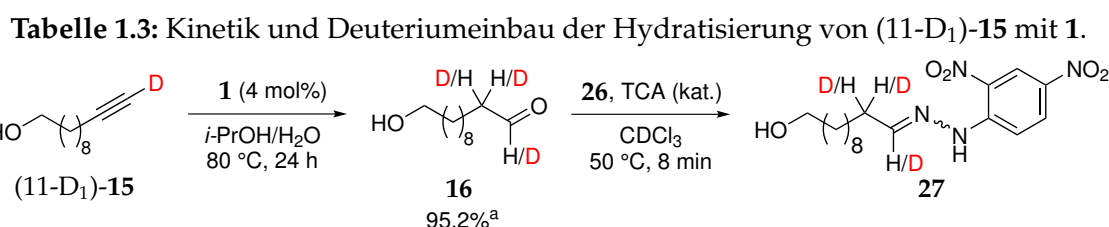
WAKATSUKI und Mitarbeiter begründeten die Wahl von **2** für ihre mechanistischen Studien mit dem Argument, dass dessen unselektive Reaktion mit der Möglichkeit der Identifikation der Nebenprodukte vielfältigere Informationen über den Reaktionsmechanismus preisgeben könnte als die hoch selektive Reaktion des Katalysators **1**, die praktisch nur Aldehyd als Produkt erzeugt. Die Ergebnisse der Experimente von Wakatsuki et al. sind in Schema 1.15 zusammengefasst. Sie besagen, dass der terminale Wasserstoff H-1 des Alkins annähernd vollständig an C-1 gebunden bleibt und in die Formylposition des Produkts übertragen wird, während die der Carbonylgruppe benachbarten Methylenwasserstoffe (H-2) fast vollständig aus dem Nukleophil H₂O bzw. D₂O stammen.

Jedoch scheint bei einer Produktausbeute von 30% unter Einsatz von 30 mol% des Rutheniumkomplexes zumindest fraglich, ob Komplex **2** eine geeignete Modellver-

bindung für das Deuterium-Einbauexperiment unter katalytischen Bedingungen ist. Markierungsexperimente mit dem effizienten und hoch selektiven Katalysator **1** sind von WAKATSUKI *et al.* im Rahmen ihrer mechanistischen Studien ohne genauere Begründung nicht durchgeführt worden.

Wir haben nun Markierungsexperimente für die katalytische Hydratisierung mit CpRuCl(dppm) (**1**) vorgenommen und den Deuteriumeinbau im Verlauf der Reaktion verfolgt. Es wurden Experimente mit dem deuterierten Alkin (11-D₁)-**15** in *iso*-Propanol-H₂O und mit dem unmarkierten Substrat **15** in (D₈)-*iso*-Propanol-D₂O in Gegenwart von **1** und *N*-Pivaloylanilin (**28**) als internem Standard bei 80 °C durchgeführt. Die Probenaufarbeitung erfolgte entsprechend der Methode **B** (vgl. Abschnitt 5.2.4).

Die NMR-spektroskopische Quantifizierung des in H-1 bzw. H-2 partiell deuterier-



Reaktionszeit [min]	16 [%] ^a	H-1 [%D] ^b	H-2 [%D] ^c
15	3.7	19.8	2 × 19.4
30	8.8	14.6	2 × 13.3
45	13.3	7.8	2 × 6.8
60	18.2	7.0	2 × 6.1
75	22.8	4.8	2 × 3.9

Deuteriumeinbau nach 24 h	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF _D [s ⁻¹]	TOF _H /TOF _D
	6.21·10 ⁻⁶	1.33·10 ⁻³	0.87

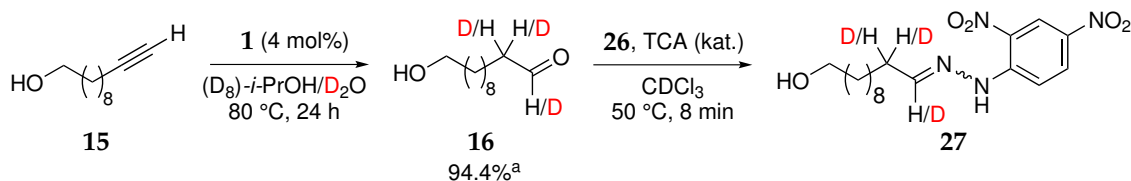
Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; Katalysator: 20.6 μmol, 0.04 Äq.; Solvens: 2-Propanol-H₂O (3.3 mL : 1.0 mL); H₂O: 55.5 mmol, 108 Äq.; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**, 516 μmol); TCA = Trichloressigsäure. ^aBestimmt als Dinitrophenylhydrazon mittels qNMR durch Integration von H-6 des Hydrazons gegen den internen Standard. ^bBerechnet gemäß %D = [1 - (∫(Aldehyd H-1)/(∫(Hydrazon H-6))] · 100%. ^cBerechnet gemäß %D = [1 - ½(∫(Aldehyd H-2)/(∫(Hydrazon H-6))] · 100%.

ten Aldehyds **16** wurde nach *in situ*-Derivatisierung zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon **27** vorgenommen. Der Einbau von Deuterium bei H-1 und H-2 des Aldehyds wurde aus dem Integralverhältnis von H-1 bzw. H-2 des Aldehyds zu H-6 des Hydrazons bestimmt. Für beide Reaktionen wurden die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 und die Turnoverfrequenzen (TOF_D bzw. TOF_{D_2O}) bestimmt, aus denen die kinetischen Isotopeneffekte relativ zur Hydratisierung von **15** mit H_2O ($\text{KIE} = \text{TOF}_H/\text{TOF}_D$ bzw. $\text{TOF}_H/\text{TOF}_{D_2O}$) ermittelt wurden.

Die Resultate der Katalyse mit Substrat ((11- D_1)-**15**) und H_2O als Nukleophil sind in Tabelle 1.3 zusammengefasst.

Die Verfolgung des Deuteriumeinbaus bei H-1 und H-2 des Aldehyds in einem Intervall von 15 Minuten zeigte stets einen Anteil von <20 mol% Deuterium, aber einen mit zunehmender Reaktionszeit abnehmenden Verlauf. Vergleichsweise hohe Werte wurden insbesondere bei Produktanteilen von <10 mol% beobachtet, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Signalintensitäten im NMR-Spektrum gering sind und der Einfluss von Unregelmäßigkeiten der Basislinie größer ist, als bei höherem Umsatz. Somit ist nicht von einem nachträglichen H/D-Austausch des Produkts auszugehen, zumal bereits bei einem Produktanteil von 22 mol% vergleichbare Werte erhalten wurden, wie nach 24 Stunden. Sowohl in der Formylgruppe (H-1) als auch in der Carbonyl- α -Position (H-2) wurde ein Anteil von rund 5 mol% Deuterium beobachtet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass zu Beginn der Reaktion tatsächlich ein höherer Deuteriumgehalt im Aldehyd vorliegt, da die Konzentration von verfügbarem Deuterium durch den Einbau in das Produkt im Reaktionsverlauf abnimmt. Zudem sind die Werte nach 24 Stunden, die den geringsten Integrationsfehler besitzen, mit 5 mol% größer, als für einen vollständigen H/D-Austausch mit dem Solvens zu erwarten wäre.

Für die Reaktion wurde eine Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 6.21 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt, woraus sich eine Turnoverfrequenz von $\text{TOF}_D = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Aus dem Verhältnis der Turnoverfrequenzen der Reaktionen mit nicht-deuteriertem (**15**) und deuteriertem Substrat ((11- D_1)-**15**) wird somit ein inverser kinetischer Isotopeneffekt von $\text{TOF}_H/\text{TOF}_D = 0.87$ erhalten.

Tabelle 1.4: Kinetik und Deuteriumeinbau der Hydratisierung von **15** mit **1** und D₂O.

Reaktionszeit [min]	16 [%] ^a	H-1 [%D] ^b	H-2 [%D] ^c
20	3.9	90.5	2 × 93.5
40	8.4	91.7	2 × 97.0
60	12.5	90.7	2 × 93.5
80	17.3	91.7	2 × 95.2
100	21.0	91.0	2 × 94.9

Deuteriumeinbau nach 24 h	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF _{D₂O} [s ⁻¹]	TOF _H /TOF _{D₂O}
	4.23·10 ⁻⁶	8.95·10 ⁻⁴	1.30

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.26 mmol, 0.12 M; Katalysator: 10.4 μmol, 0.04 Äq.; Solvens: (D₈)-2-Propanol-D₂O (1.65:0.5 mL); D₂O: 27.6 mmol, 107 Äq.; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**, 113 μmol); TCA = Trichloressigsäure. ^aBestimmt als Dinitrophenylhydrazone mittels qNMR durch Integration von H-6 des Hydrazons gegen den internen Standard. %D = [1 - (∫(Aldehyd H-1)/(∫(Hydrazone H-6))] · 100%. ^cBerechnet gemäß %D = [1 - ½(∫(Aldehyd H-2)/(∫(Hydrazone H-6))] · 100%.

Bei der Hydratisierung mit umgekehrter Anordnung der Isotopenmarkierung (Substrat **15**, D₂O; Tabelle 1.4) wurde in beiden Positionen des Aldehyds fast ausschließlich Deuterium eingebaut, und zwar 91 mol% bei H-1 und sogar über 2×97 mol% bei H-2. Während des gesamten Reaktionsverlaufs wurden sowohl bei H-1 als auch bei H-2 Deuteriumanteile von >90 mol% beobachtet.

Für die Anfangsgeschwindigkeit und die Turnoverfrequenz wurden Werte von $v_0 = 4.23 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\text{TOF}_H/\text{TOF}_{D_2O} = 8.95 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt, wodurch sich im Vergleich zur Hydratisierung mit H₂O ein moderater normaler kinetischer Isotopeneffekt von $\text{TOF}_H/\text{TOF}_{D_2O} = 1.30$ ergibt.

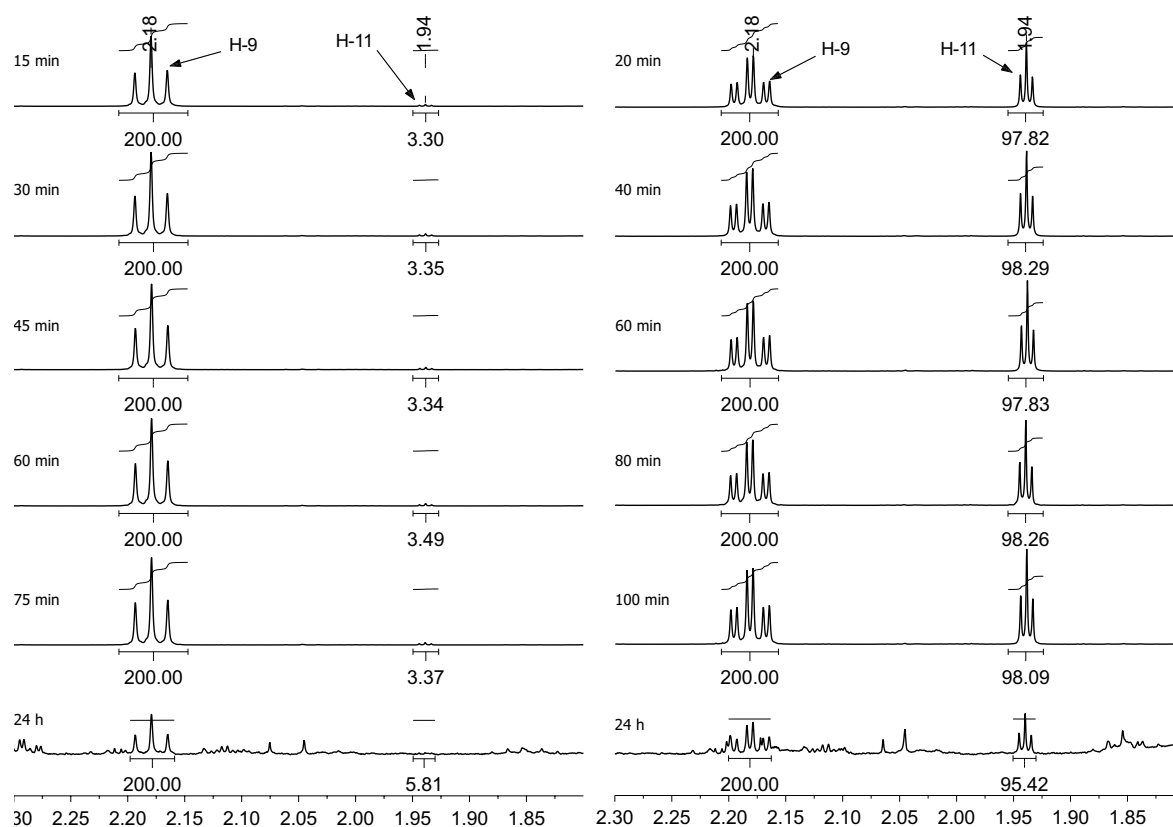


Abbildung 1.20: Relative Integralverhältnisse der Signale der Alkinwasserstoffe H-11 (δ_{H} 1.94) und H-9 (δ_{H} 2.18) im Reaktionsverlauf der Hydratisierung mit CpRuCl(dppm) als Katalysator. Links: Hydratisierung von (11-D₁)-15 mit H₂O. Rechts: Hydratisierung von 15 mit D₂O.

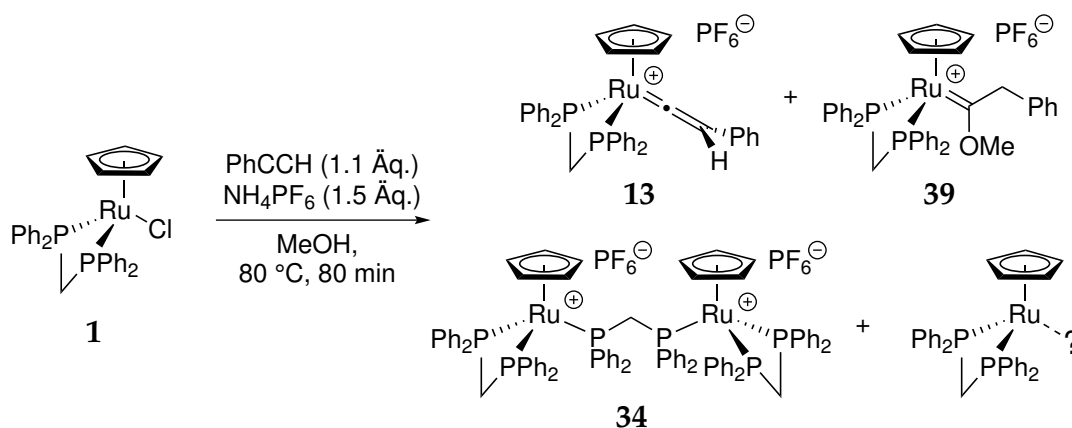
In beiden Markierungsexperimenten wurde der Alkinwasserstoff H-11 NMR-spektroskopisch auf einen möglichen H/D-Austausch unter Reaktionsbedingungen überprüft und die Integralverhältnisse von H-11 zu H-9 des Alkins zeitlich verfolgt. In Abbildung 1.20 sind Ausschnitte der NMR-Spektren der Reaktionsproben dargestellt, die den relevanten Bereich mit den Signalen von H-11 (δ_{H} 1.94) und H-9 (δ_{H} 2.18) zeigen. Es ist deutlich zu erkennen, dass in beiden Experimenten die Integralwerte relativ zueinander während des gesamten Reaktionsverlaufs konstant sind.

Die Ergebnisse der Markierungsexperimente zeigen zweifelsfrei, dass in der Katalyse mit **1** sowohl H-1 als auch H-2 des Aldehyds aus dem Nukleophil und Cosolvens Wasser stammen und Deuterium bzw. Wasserstoff an C-11 des Substrats keinem Austausch mit Wasser unterliegt. Die Größe der beobachteten kinetischen Isotopeneffekte liegt in einem Bereich, der für sekundäre KIEs typisch ist.⁴³ Jedoch spiegeln sie das Ergebnis aller im Katalysezyklus beteiligten Teilreaktionen wieder, was bedeutet, dass durchaus ein primärer KIE beteiligt sein kann.

1.3.3.5 Synthese und Reaktivität des Vinylidenkomplexes

Neben den Resultaten der Deuterium-Markierungsexperimente wurde die katalytische Inaktivität des Ruthenium(II)-Vinylidenkomplexes **13** als zweites zentrales Argument für einen abweichenden Mechanismus angeführt.²⁸ Der Komplex wurde zuerst von BRUCE und WALLIS im Jahr 1979 beschrieben und ausgehend vom Chloridokomplex **1** mit Phenylacetylen (**38**) und Ammoniumhexafluorophosphat in refluxierendem Methanol synthetisiert.⁵⁸ Die Charakterisierung erfolgte anhand von Schmelzpunkt, Elementaranalyse, IR- sowie eines ¹H NMR-Spektrums, wobei sich keine Angabe für das Signal des Vinylidenwasserstoffs findet und die Daten für die Methylenprotonen des dppm-Liganden ein Fragezeichen tragen.* Es wurden weder ¹³C noch ³¹P NMR-Daten angegeben.

Mehrere Versuche zur Reproduktion der Literaturmethode führten jeweils wie beschrieben zu sandfarbenen Produkten, die jedoch Gemische verschiedener Komplexverbindungen darstellten (Schema 1.16).



Schema 1.16: Versuchte Synthese des Vinylidenkomplexes **13** aus CpRuCl(dppm) (**1**) entsprechend der Literaturmethode⁵⁸ in Methanol.

Die erhaltenen Komplexe gemische wurden NMR-spektroskopisch analysiert und die Produktanteile sowohl über ¹H-, als auch ³¹P NMR quantifiziert. Im ¹H-Spektrum erfolgte dies durch Integration der Cyclopentadienyl-Signale, im Phosphor-Spektrum wurden die Signale des Chelatliganden integriert (Abbildung 1.21). Die Resultate der NMR-Analysen sind in Tabelle 1.5 zusammengefasst.

* $\delta = 1.58$ (2H, PCH₂?), 5.36 (s, 5H, C₅H₅), 6.45, 6.93, 7.42 (m, 25H, C₆H₅).

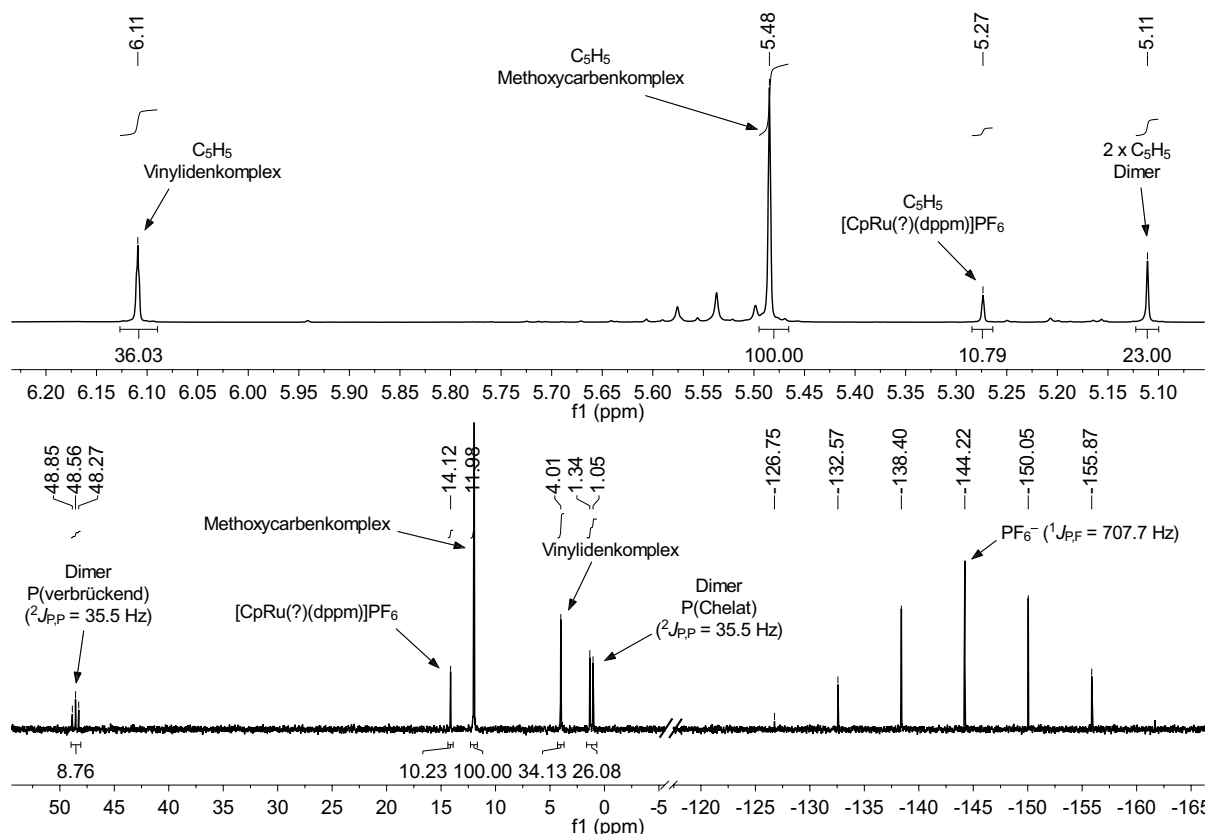


Abbildung 1.21: Ausschnitte der ^1H - (oben) und ^{31}P - (unten) NMR-Spektren in (D_6) -Aceton des Produktgemischs der versuchten Synthese von **13** in Methanol.

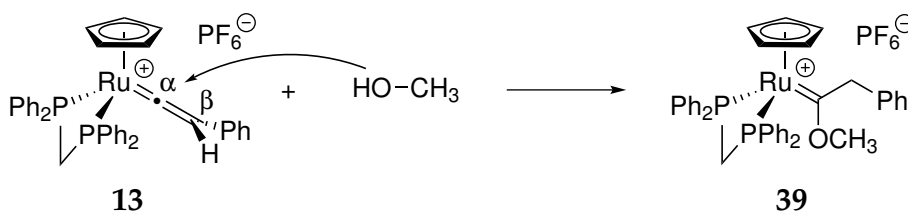
Tabelle 1.5: ^1H - und ^{31}P NMR-Analyse des Produktgemischs ((D_6) -Aceton).

Verbindung	δ_{H} [ppm]	[%]	δ_{P} [ppm]	[%]
Methoxycarbenkomplex	5.48	63.1	11.1	63.5
Vinylidenkomplex	6.11	22.8	4.0	21.7
Dimer	5.11	7.3	1.2	8.3
unidentifizierter Komplex	5.27	6.8	14.1	6.5

Mit rund 63 mol% stellt der Methoxycarbenkomplex **39** das Hauptprodukt der Reaktion dar. Der gewünschte Vinylidenkomplex **13** ist ebenfalls enthalten, jedoch zu einem geringeren Anteil von nur rund 23 mol%. Als weiteres Produkt konnte ein dinuklearer, verbrückter Rutheniumkomplex (**34**, 7–8 mol%) identifiziert werden, der sich im ^{31}P NMR-Spektrum durch zwei Signale mit stark unterschiedlicher chemischer Verschiebung auszeichnet. Das Signal des verbrückenden Liganden erscheint als Triplet ($^2J_{\text{P,P}} = 35.5$ Hz) bei deutlich tieferem Feld ($\delta_{\text{P}} 48.6$) als das Dublett des chelatisierenden Liganden ($\delta_{\text{P}} 1.2$). Der Komplex, der in den NMR-Spektren des Re-

aktionsgemischs Signale bei δ_{H} 5.27 und δ_{P} 14.1 besitzt, konnte nicht identifiziert werden. Gegenüber dem Eduktkomplex der Synthese (**1**, δ_{P} 14.2, δ_{H} 4.72) ist die chemische Verschiebung des ^{31}P Signals annähernd identisch, während das Cp-Signal um 0.55 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Die Möglichkeit eines kationischen Solventokomplexes kann ausgeschlossen werden, da diese im Phosphorspektrum Resonanzen bei höherem Feld ($\delta_{\text{P}} \sim 10$)^{59,60} zeigen.

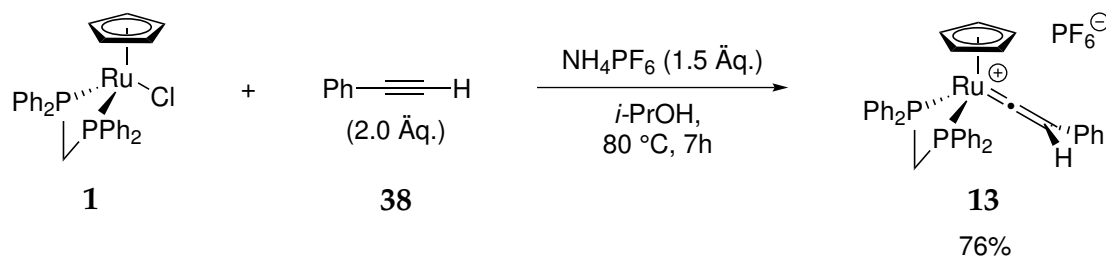
Der Methoxycarbenkomplex **39** ist das Produkt einer Reaktion des Vinylidenkomplexes **13** mit dem Lösungsmittel Methanol und wird durch eine nukleophile Addition von Methanol an die $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$ -Doppelbindung des Vinylidenliganden gebildet (Schema 1.17).



Schema 1.17: Bildung des Methoxycarbenkomplexes **39** aus dem Vinylidenkomplex **13** und Methanol.

Reaktionen mit Sauerstoff-Nukleophilen sind aufgrund des starken Elektronenmangels an C_{α} für analoge Vinylidenkomplexe weitläufig bekannt.⁶¹ Es existieren zahlreiche Beispiele für Ruthenium-Alkoxycarbenkomplexe, die durch Reaktion mit Methanol oder Ethanol gebildet werden.^{62–66} Es zeigt sich aber ein Einfluss des Phosphanliganden, da die Indenylkomplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}=\text{C}=\text{CHPh}(\text{L}_2)]\text{BF}_4$ mit $\text{L}_2 = \text{PPh}_3$ oder *dppe* unreaktiv gegenüber Methanol sind, während mit *dppm* als Ligand eine schnelle Reaktion zum Methoxycarbenkomplex abläuft.⁶⁷ Die analoge Reaktion mit Ethanol findet ebenfalls statt, benötigt jedoch eine längere Reaktionszeit.

Der Schlüssel zu einer erfolgreichen Synthese des gewünschten Komplexes **13** liegt in der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, das eine geringere Nukleophilie aufweist, um Folgereaktionen zu unterdrücken. Durch die Verwendung von *iso*-Propanol anstelle von Methanol konnte dies realisiert und Komplex **13** in einer Ausbeute von 76% synthetisiert werden (Schema 1.18).



Schema 1.18: Darstellung des Komplexes **13** in *iso*-Propanol.

Das Reaktionsprodukt fällt während der Reaktion als Feststoff aus und wurde bereits nach dem Abfiltrieren und einmaligem Umfällen aus Dichlormethan–Diethylether in hoher Reinheit erhalten. Kleinere Verunreinigungen konnten durch Umkristallisation aus Dichlormethan–*n*-Hexan abgetrennt werden. Bereits bei der Farbe des Komplexes zeigt sich ein Unterschied zum Bericht in der Literatur. Das Produkt ist ein lachsfarbener Feststoff, während er von BRUCE und WALLIS als gelbbraun oder sandfarben („*buff-coloured*“) beschrieben worden war.⁵⁸

Die Richtigkeit der angenommenen Struktur des vorliegenden Komplexes konnte durch den Erhalt einer Kristallstruktur (Abbildung 1.22) bestätigt werden.

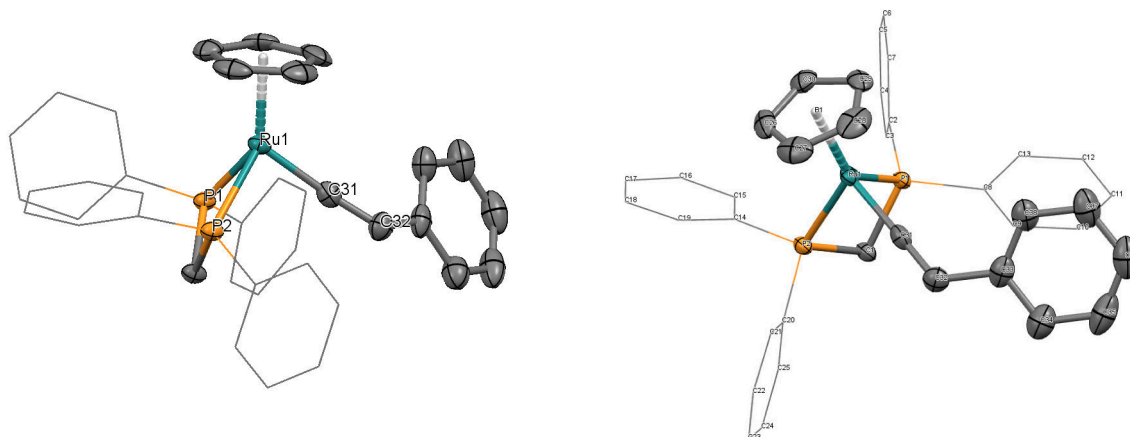


Abbildung 1.22: Unterschiedliche Perspektiven der Kristallstruktur des Komplexes **13** (Ortep-Darstellung, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur besseren Übersicht sind ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül (DCM) und das fehlgeordnete PF_6^- -Gegenion nicht dargestellt.

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung des Komplexes **13** in Dichlormethan-*n*-Hexan (4:1) bei Raumtemperatur gewonnen werden. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P12_1/n1$ im monoklinen Kristallsystem. In Tabelle 1.6 sind wichtige Strukturparameter aufgeführt.

Tabelle 1.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Komplex **13**.^a

Ru1–C31	1.842(2)	C31–C32	1.303(3)
Ru1–P1	2.2975(5)	Ru1–P2	2.2866(6)
C32–C31–Ru1	175.66(19)	P2–Ru1–P1	70.533(19)
C31–C32–C33	125.7(2)	C31–Ru1–P1	87.49(7)
		C31–Ru1–P2	89.34(7)

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

Der Vinylidenligand zeigt mit einem C32–C31–Ru1-Bindungswinkel von 175.66(19)° eine erwartungsgemäß annähernd lineare Anordnung und steht mit C31–Ru–P-Winkeln von knapp 90° nahezu senkrecht zur P1–Ru–P2-Ebene. Die Bindungslänge der Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung solcher Komplexe liegt typischerweise in einem Bereich von 1.80–1.90 Å, was einer Bindungsordnung von zwei entspricht.^{41,68} Der hier beobachtete Wert von 1.842(2) Å liegt dabei sehr nah an dem Wert des vergleichbaren Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CCHPh})(\text{Ph}_2\text{PCHMeCH}_2\text{PPh}_2)][\text{PF}_6]$ (**40**), der ebenfalls einen Phosphan-Chelatliganden besitzt.⁶⁴ Auch die C31–C32-Bindung weist mit 1.303(3) Å eine Länge auf, die innerhalb des Bereichs von 1.25–1.34 Å liegt, der für verschiedenste andere Ruthenium-Vinylidenkomplexe beobachtet wurde.⁴¹ Dieser für eine C=C-Doppelbindung kleine Wert ist auf den partiellen sp-Charakter des β -Kohlenstoffatoms zurückzuführen und entspricht somit einer Bindungsordnung zwischen zwei und drei.⁶⁹ Der Vierring des dppm-Chelatliganden mit dem Metallzentrum ist fast planar angeordnet. Der Methylenkohlenstoff C1 zeigt mit einem Ru1–P1–C1–P2-Torsionswinkel von 17.38(8)° aus der P–Ru–P-Ebene. Die Phenylgruppe an C32 zeigt relativ zu der von P1, Ru1 und P2 aufgespannten Ebene in Richtung von P1.

Im ³¹P NMR-Spektrum (Abbildung 1.23, unten) wird neben einem Singulett (δ_{P} 3.7, CD₂Cl₂) für den dppm-Liganden ein Septett (δ_{P} -144.2) für das Hexafluorophosphat-Gegenion erhalten, das eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz besitzt. Aufgrund des unsymmetrischen Vinylidenliganden sind die beiden dppm-Phosphorato-

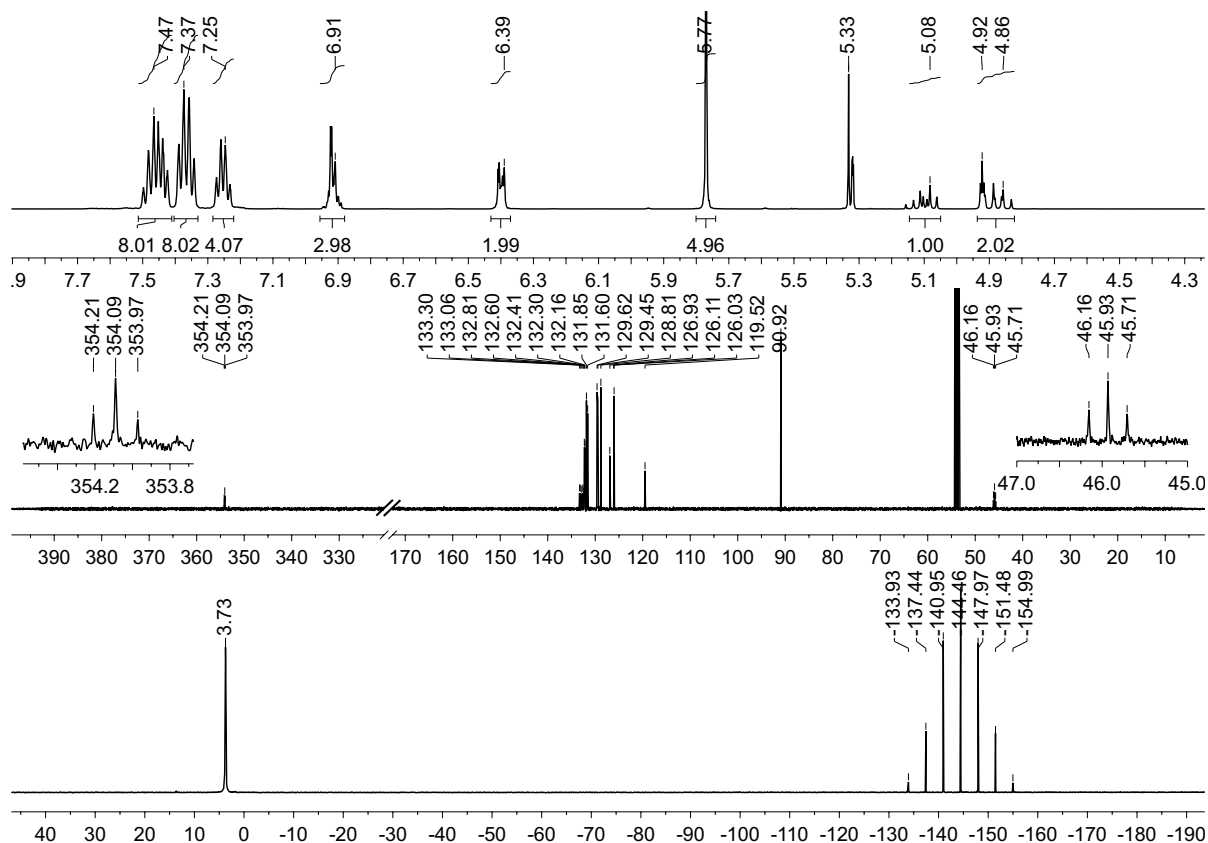


Abbildung 1.23: Ausschnitte der ^1H - (oben), ^{13}C - (mitte) und ^{31}P - (unten) NMR-Spektren in CD_2Cl_2 von Komplex **13**.

me nicht äquivalent, weshalb eine $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung und damit eine Aufspaltung der Signale in zwei Dubletts zu erwarten ist. Jedoch verhält sich der Vinylidenligand in Lösung nicht starr, sondern zeigt eine relativ zur NMR-Zeitskala schnelle Rotation um die $\text{Ru}=\text{C}$ -Bindung, was bei Raumtemperatur im zeitlichen Mittel eine Koaleszenz der Signale zur Folge hat.⁷⁰ Separate Signale können nur bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. In einer dynamischen NMR-Studie wurde von CONSIGLIO und MORANDINI für den analogen dppe-Vinylidenkomplex anhand der Koaleszenztemperatur von 194 K eine Rotationsbarriere von 9.1 kcal/mol bestimmt.⁷⁰

Die ^{13}C NMR-Spektroskopie stellt eine hervorragende Methode für die Charakterisierung von Vinylidenkomplexen dar. Die quartären, metallgebundenen α -Kohlenstoffatome weisen aufgrund ihres starken Elektronendefizits und der damit verbundenen Entschirmung sehr charakteristische chemische Verschiebungen auf.⁶⁸ Diese liegen für Rutheniumverbindungen typischerweise im Bereich von $\delta = 340\text{--}370$ ppm. Hingegen finden sich die Signale für die β -Kohlenstoffatome bei deutlich höherem Feld in einem Bereich zwischen 90 und 130 ppm. Die Resonanz des Vinyliden- C_α des Kom-

plexes **13** wird bei $\delta = 354.1$ ppm beobachtet und erscheint aufgrund der Kopplung mit zwei Phosphoratomen (${}^2J_{C,P} = 14.8$ Hz), die durch Dynamik gleich sind, als Triplet. Das β -Kohlenstoffatom weist eine Verschiebung von $\delta = 119.5$ ppm auf. Die Existenz beider Signale kann hierbei als klare Evidenz für das Vorliegen eines Vinylidenliganden gewertet werden.

Gestützt wird dies vom ${}^1\text{H}$ NMR-Spektrum, in dem das Vinylidenproton bei $\delta = 4.92$ ppm als Triplet (${}^4J_{H,P} = 2.7$ Hz) zu erkennen ist und durch C-H-Korrelation anhand von HSQC- (Korrelation mit C_β , δ_C 119.5) und HMBC-Spektren (Korrelation mit C_α , δ_C 354.1) zweifelsfrei identifiziert werden konnte (Abbildung 1.25).

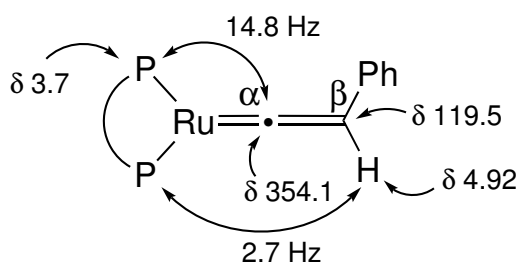


Abbildung 1.24: Relevante NMR-Daten des Komplexes **13**. Chemische Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten (Doppelpfeile) in Hz angegeben.

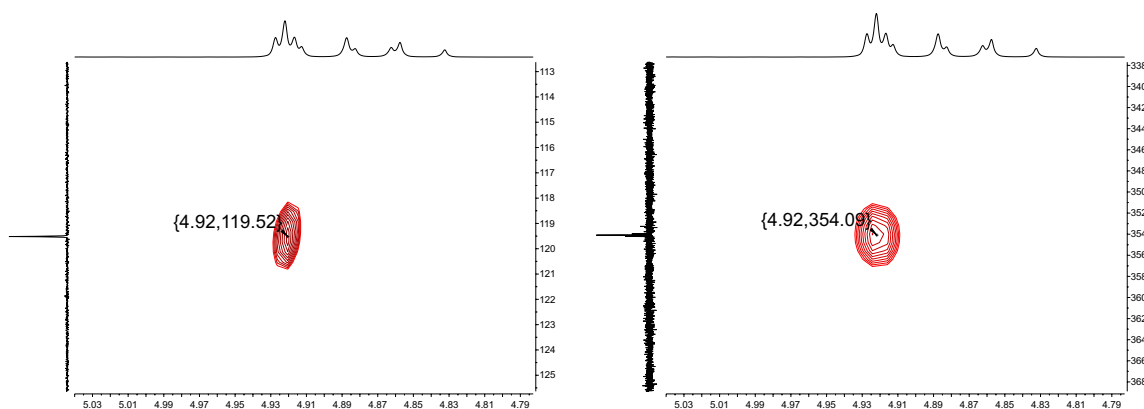


Abbildung 1.25: Ausschnitte der HSQC- (links) und HMBC-Spektren (rechts). Gezeigt ist die Korrelation des Vinylidenwasserstoffs (δ_H 4.92) mit C_β (δ_C 119.5) und C_α (δ_C 354.1).

Der Bereich der chemischen Verschiebungen in den ${}^1\text{H}$ NMR-Spektren ist jedoch weniger charakteristisch als bei den Kohlenstoffspektren, da für Vinylidenwasserstoffe Literaturwerte zwischen 2 und 6 ppm existieren.⁴¹ Der Indenylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (**41**) besitzt mit $\delta = 5.22$ ppm⁶⁷ eine vergleichbare Verschiebung wie Komplex **13**. Der Vinylidenwasserstoff lässt sich sehr leicht mit Protonen

protischer Lösungsmittel austauschen. Dies zeigte sich bei ^1H NMR-Messungen in (D_6)-Aceton, da aufgrund der Anwesenheit von HDO für das Integral zu kleine Werte erhalten wurden. Nach Zugabe von D_2O zu dieser Probe konnte das Signal bei einer erneuten Messung nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur aufgrund des vollständigen H/D-Austauschs praktisch nicht mehr detektiert werden. Entsprechende Beobachtungen wurden bereits für Indenyl-Ruthenium-Vinylidenkomplexe berichtet.⁷¹

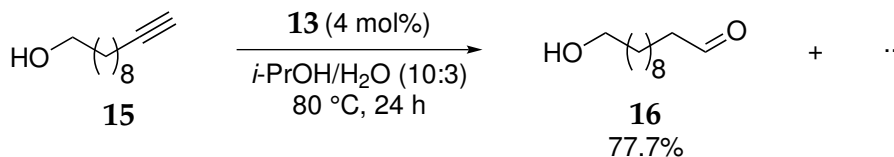
Insgesamt weisen die experimentellen ^1H NMR-Daten des Komplexes **13** signifikante Unterschiede zu den Literaturwerten⁵⁸ auf. Die in der Literatur angegebenen spektroskopischen Daten (^1H NMR, IR) liefern keine Evidenz für das Vorliegen einer Vinylidenspezies. Insbesondere das Fehlen eines Signals für den Vinylidenwasserstoff in den NMR-Daten spricht dagegen. Nur eine der Summenformel des Komplexes entsprechende Elementaranalyse spricht dafür.

Durch Reproduktion der Literaturmethode mit Methanol als Lösungsmittel konnte gezeigt werden, dass **13** zwar intermediär unter den Reaktionsbedingungen gebildet wird, jedoch eine Folgereaktion mit Methanol stattfindet und der Methoxycarbenkomplex **39** als Hauptprodukt (63 mol%) aus der Reaktion hervorgeht. Insgesamt scheint es daher nicht wahrscheinlich, dass es sich bei der von BRUCE und WALLIS isolierten Verbindung tatsächlich um den Vinylidenkomplex **13** handelt.

Bei WAKATSUKIS Untersuchungen zur katalytischen Aktivität des Vinylidenkomplexes ist nur vermerkt, dass er wie in der Literatur beschrieben synthetisiert wurde.²⁶ Spektroskopische Daten des Komplexes sind nicht angegeben. Somit entstehen auch hier begründete Zweifel, ob überhaupt der richtige Komplex für diese Studie verwendet wurde.

Katalytische Aktivität von Komplex **13**

Die katalytische Aktivität des Vinylidenkomplexes **13** wurde anhand des Standard-Essays untersucht. Hierzu wurde 10-Undecin-1-ol (**15**) in Gegenwart von 4 mol% **13** und *N*-Pivaloylanilin (**28**) als internem Standard in einem *iso*-Propanol-Wasser-Gemisch (10:3) auf 80 °C erhitzt. In regelmäßigen Abständen sowie nach 24 Stunden wurden Proben des Reaktionsgemischs genommen und diese nach wässriger Aufarbeitung NMR-spektroskopisch analysiert.

Tabelle 1.7: Hydratisierung von Substrat **15** mit 4 mol% **13**.

Nebenprodukte ^a				v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF [s ⁻¹]
 20 1.2%	 24 1.2%	 43 3.3%	 42 2.4%	$8.89 \cdot 10^{-6}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; Katalysator: 20.8 μmol , 0.04 $\text{\AA}q$.; Solvens: 2-Propanol–H₂O (3.3: 1.0 mL); H₂O: 55.5 mmol, 107 $\text{\AA}q$.; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**, 181 μmol). Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **28** bestimmt. ^aDas Allenol 9,10-Undecadien-1-ol (**35**), das zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten ist, konnte nach 24 h im NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Nach 24 Stunden wurden bei vollständigem Umsatz des Alkins **15** lediglich 78% des Aldehyds **16** gebildet. Als Nebenprodukte konnten geringe Mengen des Decarbonylierungsprodukts 1-Decanol (**20**, 1.2 mol%) und des Acetals **24** (1.2 mol%) sowie der Carbonsäure **43**⁷² (3.3 mol%; δ_{H} 2.32, t, $J = 7.5$ Hz) NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Letztere ist vermutlich auf eine Sauerstoffkontamination zurückzuführen und durch Oxidation aus dem Aldehyd **16** entstanden. Eine gleichzeitige Integration der CH₂OH-Methylengruppe zeigt eine Wiederfindung von 100.8 mol%, wodurch sich eine Differenz von knapp 20 mol% ergibt. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, welche Nebenprodukte außer den zuvor genannten gebildet wurden.

Zusätzlich wurde die Bildung von Phenylacetaldehyd (**42**) beobachtet, der durch Hydratisierung des Vinylidenliganden des Komplexes entsteht. Der im Vergleich zur Stoffmenge des eingesetzten Komplexes geringere Anteil von 2.4 mol% kann nicht direkt mit den ursprünglich eingesetzten 4 mol% des Komplexes **13** verglichen werden, weil bei der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bei der Probenaufarbeitung ein unbekannter Anteil des flüchtigen Produkts verloren geht.

Abbildung 1.26 zeigt einen Vergleich der Umsatzdiagramme der Hydratisierungen mit je 4 mol% des Chlorido- (**1**) und des Vinylidenkomplexes (**13**) bei 80 °C. Für den Vinylidenkomplex ergibt sich eine Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von $v_0 =$

$8.89 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und mit der Katalysatorkonzentration von $c_{kat} = 4.73 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine Turnoverfrequenz von $\text{TOF} = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Somit konnte, entgegen der Feststellung von WAKATSUKI,²⁶ eine Aktivität des Komplexes **13** festgestellt werden, die die von **1** ($\text{TOF} = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) sogar überstieg.

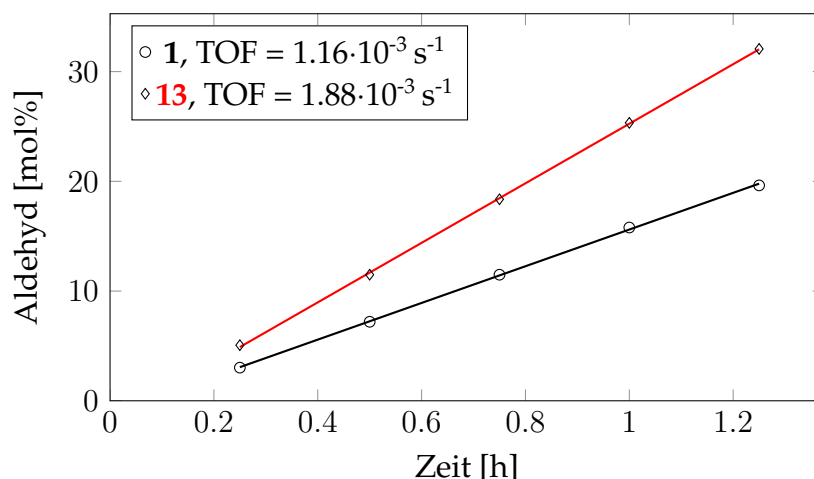
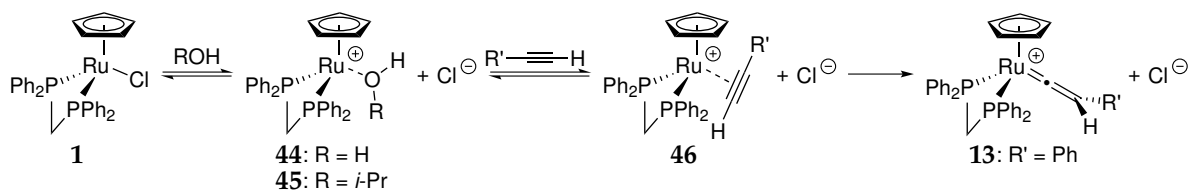


Abbildung 1.26: Zeitlicher Verlauf des Aldehydanteils bei den Hydratisierungen von 10-Undecin-1-ol mit 4 mol% der Komplexe **1** (vgl. S. 32) bzw. **13** bei 80 °C.

Die höhere Aktivität des kationischen Komplexes **13** im Vergleich zum neutralen Chloridokomplex **1** (Faktor 1.6) lässt sich dadurch erklären, dass für den neutralen Komplex **1** zunächst eine Dissoziation und Koordination des Alkins zum Vinylidenkomplex und Chlorid erforderlich ist. Zudem besitzt Chlorid aufgrund seiner Nucleophilie einen inhibierenden Effekt, indem es das Dissoziations-Gleichgewicht von **1** mit den Solventokomplexen **44/45** (vgl. Schema 1.19) in Richtung des Edukts verschiebt.²³



Schema 1.19: Dissoziation von **1** und anschließende Bildung eines Vinylidenkomplexes.

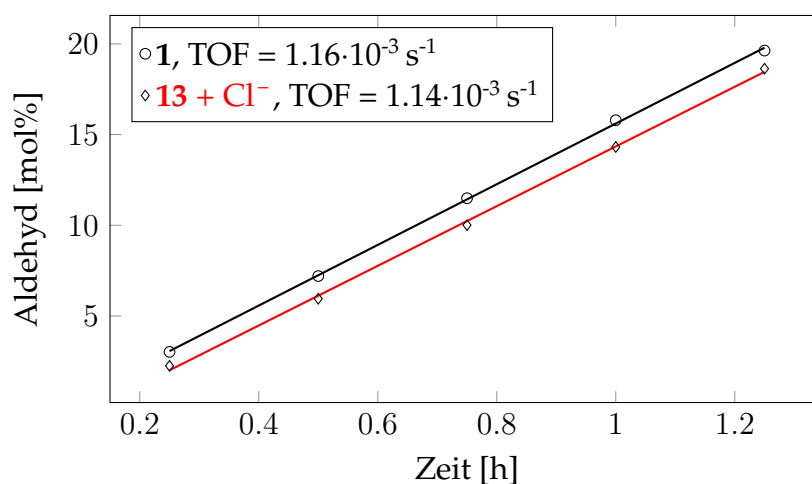
Durch die Zugabe von einem Katalysatoräquivalent Benzyltriethylammoniumchlorid als können, abgesehen von den nicht störenden Gegenionen BnNEt_3^+ und PF_6^- , gleiche Bedingungen erzeugt werden, wie mit dem neutralen Chloridokomplex **1**

Tabelle 1.8: Hydratisierung von **15** mit 4 mol% **13** in Gegenwart von 4 mol% BnNEt₃Cl.

<chem>HO(CH2)8C#C</chem> 15		$\xrightarrow[\substack{i\text{-PrOH}/\text{H}_2\text{O} (10:3) \\ 80\text{ }^\circ\text{C}, 24\text{ h}}]{\substack{\mathbf{13} (4\text{ mol}\%) \\ \text{BnNEt}_3\text{Cl} (4\text{ mol}\%)}}$	<chem>HO(CH2)8CHO</chem> 16 90.7%	+	...
Nebenprodukte ^a				v_0	TOF [s ⁻¹]
				[mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	
<chem>HO(CH2)8C#C</chem> 15^b 1.6%	<chem>HO(CH2)7CH3</chem> 20 1.1%	<chem>HO(CH2)8C(OiPr)2</chem> 24 1.5%	<chem>c1ccc(cc1)C=O</chem> 42 2.8%	$5.39 \cdot 10^{-6}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; Katalysator: 20.8 μmol , 0.04 Äq.; BnNEt₃Cl: 20.9 μmol , 0.04 Äq.; Solvens: 2-Propanol–H₂O (3.3 : 1.0 mL); H₂O: 55.5 mmol, 107 Äq.; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**, 171 μmol). Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **28** bestimmt. ^aDas Allenol 9,10-Undecadien-1-ol (**35**), das zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten ist, konnte nach 24 h im NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. ^bUnreagiertes Substrat.

(vgl. S. 32). Die Ergebnisse der Hydratisierung von Substrat **15** mit 4 mol% **13** in Gegenwart des Chlorid-Salzes bei 80 °C sind in Tabelle 1.8 zusammengefasst. Das Umsatzdiagramm der Reaktion ist in Abbildung 1.27 gemeinsam mit dem Umsatzdiagramm der Hydratisierung mit dem Chloridokomplex **1** zum Vergleich dargestellt.

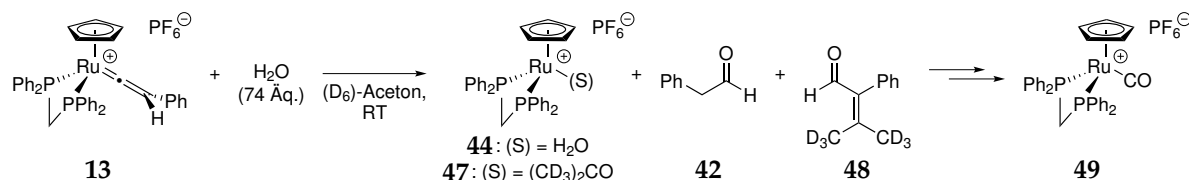
**Abbildung 1.27:** Umsatzdiagramme der Hydratisierungen von 10-Undecin-1-ol mit 4 mol% **1** (schwarz) bzw. je 4 mol% **13** und BnNEt₃Cl (rot) bei 80 °C.

In der nach 24 Stunden genommenen Probe wurde ein Stoffmengenanteil des Aldehyds **16** von 90.7 mol% beobachtet. Als Nebenprodukte konnten neben Phenylacetaldehyd (**42**, 2.8 mol%) auch 1-Decanol (**20**, 1.1 mol%) und das Di-*iso*-propylacetal **24** des Produktaldehyds (1.5 mol%) sowie 1.6 mol% unreaktiertes Alkin **15** identifiziert werden.

Es wurde eine Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 5.39 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt werden, woraus sich eine Turnoverfrequenz von $\text{TOF} = 1.14 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ergibt, die nahezu exakt mit dem Wert übereinstimmt, der für die Hydratisierung mit dem neutralen Chloridokomplex **1** ($\text{TOF} = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) erhalten wurde.

Reaktion des Vinylidenkomplexes mit Wasser

Um die Alkinhydratisierung durch den Vinylidenkomplex **13** auf die Entstehung von Intermediaten zu untersuchen, wurde eine Reaktion von **13** mit einem Überschuss Wasser in (D_6)-Aceton (Schema 1.20 bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch verfolgt).



Schema 1.20: Reaktion des Vinylidenkomplexes mit einem Überschuss Wasser bei Raumtemperatur in (D_6)-Aceton.

In den Abbildungen 1.28 und 1.29 sind Ausschnitte aus den ^{31}P und ^1H NMR-Spektren zu unterschiedlichen Reaktionszeiten gezeigt. Im Verlauf der Reaktion wurden insgesamt fünf Komplexspezies beobachtet: Der Vinylidenkomplex (**A**) bei $\delta_{\text{P}} 3.92$ und $\delta_{\text{H}}(\text{Cp}) 6.07$; zwei Verbindungen (**B/C**) mit einer sehr ähnlichen Phosphorverschiebung ($\delta_{\text{P}} 10.55, 10.59$), aber unterschiedlichen ^1H -Verschiebungen ($\delta_{\text{H}}(\text{Cp}) 4.75, 4.83$); Spezies **D** bei $\delta_{\text{P}} 2.65$ und $\delta_{\text{H}}(\text{Cp}) 5.68$ sowie eine unsymmetrische Verbindung **E**, die sich durch zwei Dubletts im Phosphorspektrum ($\delta_{\text{P}} 35.45, 46.23 \text{ J} = 51 \text{ Hz}$) und ein Cp-Signal bei $\delta_{\text{H}} 4.67$ auszeichnet.

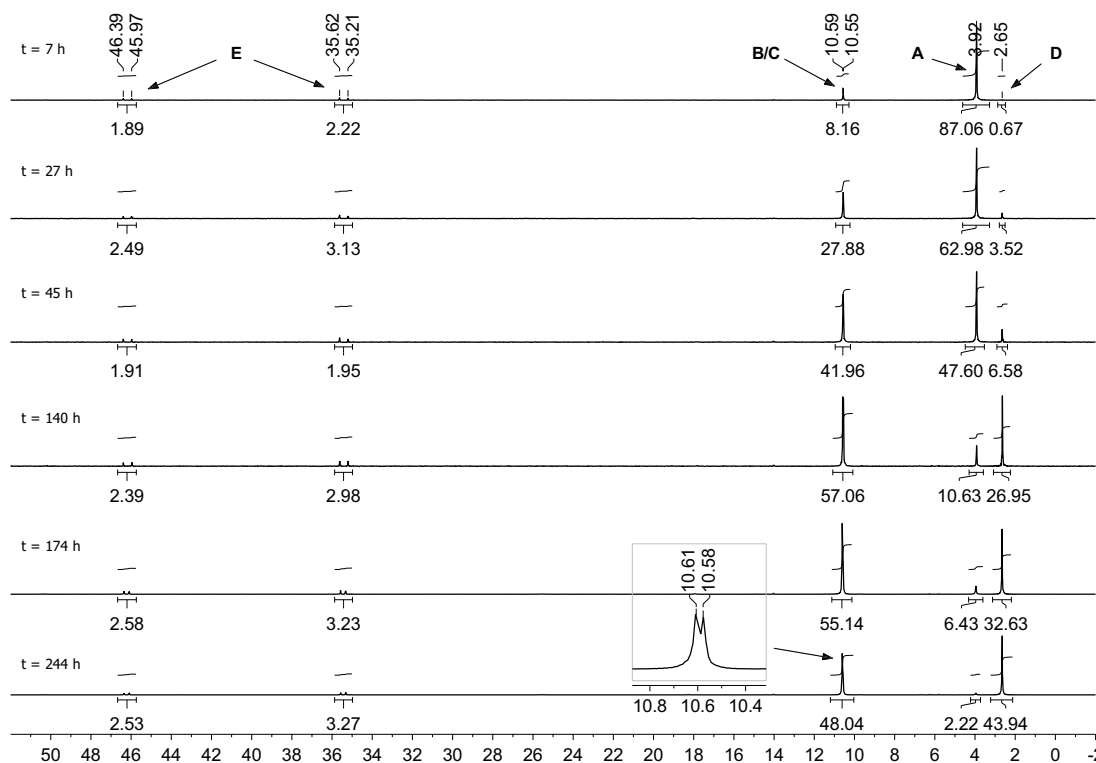


Abbildung 1.28: Ausschnitt aus den ^{31}P NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von Komplex **13** mit H_2O . Die Summe aller Integrale ist auf einen Wert von 100.00 gesetzt.

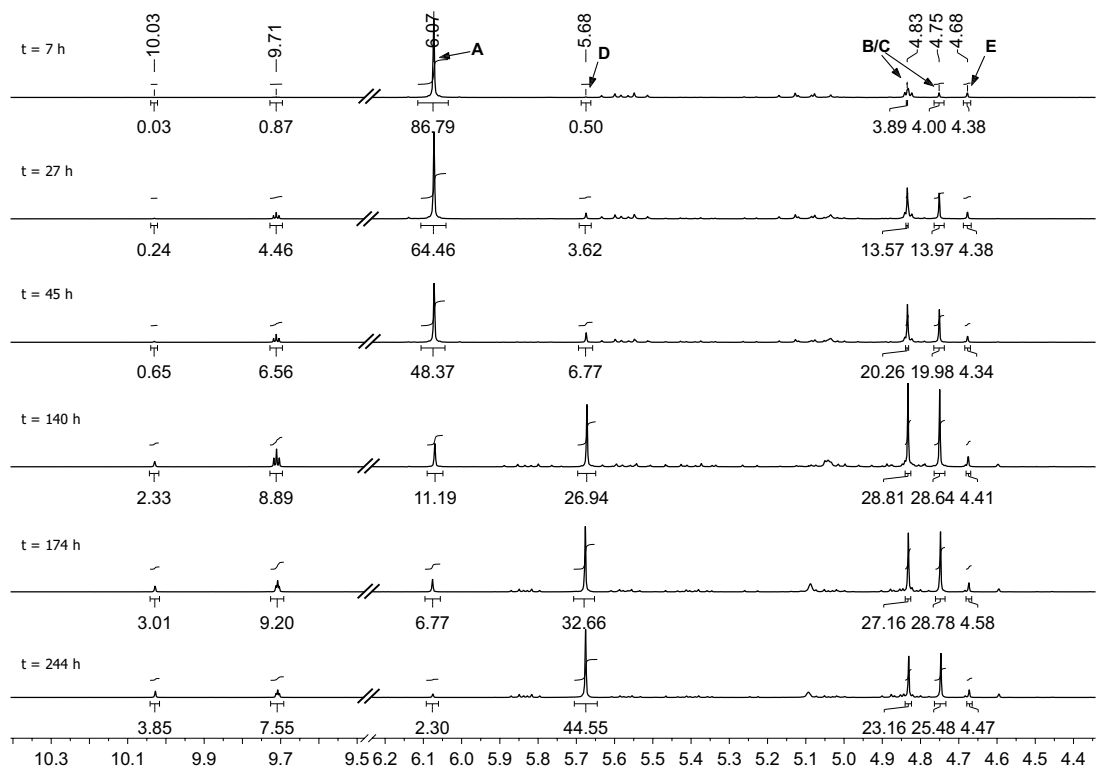
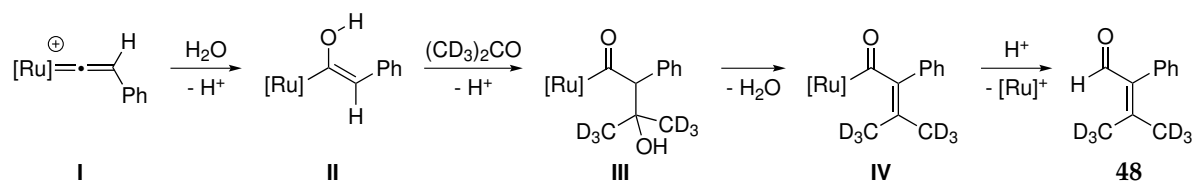


Abbildung 1.29: Ausschnitt aus den ^1H NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von Komplex **13** mit H_2O . Die Summe aller Cp-Signalintegrale ist auf einen Wert von 100.00 gesetzt.

Der Anteil des Vinylidenkomplexes (**A**) nimmt im Reaktionsverlauf erwartungsgemäß kontinuierlich ab, der Anteil der unsymmetrischen Spezies **E** bleibt hingegen zeitlich konstant klein bei etwa 5 mol%. Die Menge an **B** und **C**, die in einem zeitlich annähernd konstanten Verhältnis zueinander vorliegen, nimmt zu Beginn der Reaktion rasch zu, erreicht ein Maximum von etwa 57 mol% und nimmt anschließend wieder langsam ab. Spezies **D** wird zu Reaktionsbeginn nur langsam gebildet, reichert sich aber im späteren Verlauf an.

Die Komplexspezies **B** und **C** konnten anhand eines unabhängigen Experiments⁶⁰ als Solventokomplexe $[\text{CpRu}((\text{CD}_3)_2\text{CO})(\text{dppm})]\text{PF}_6$ und $[\text{CpRu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dppm})]\text{PF}_6$ identifiziert werden. Die Bildung von **B** und **C** geht mit der Freisetzung des Hydratisierungsprodukts Phenylacetaldehyd (**42**, δ_{H} 9.71, 3.73) einher. Auch der Anteil an Phenylacetaldehyd durchläuft wie **B** und **C** ein Maximum und zeigt eine Abnahme für $t > 174$ Stunden.

Neben **42** wird die Entstehung eines zweiten Aldehydsignals bei δ_{H} 10.03 (δ_{C} 193.42) beobachtet, das im gesamten Reaktionsverlauf kontinuierlich zunimmt. Es handelt sich wahrscheinlich um den α,β -ungesättigten Aldehyd **48** (Lit: $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3)$ 10.02; δ_{C} 190.46),⁷³ der vermutlich aus einer aldolartigen Nebenreaktion mit (D_6)-Aceton entsteht (Schema 1.21).⁷⁴



Schema 1.21: Bildung des α,β -ungesättigten Aldehyds **48** durch aldolartige Reaktion des Rutheniumkomplexes mit (D_6)-Aceton.

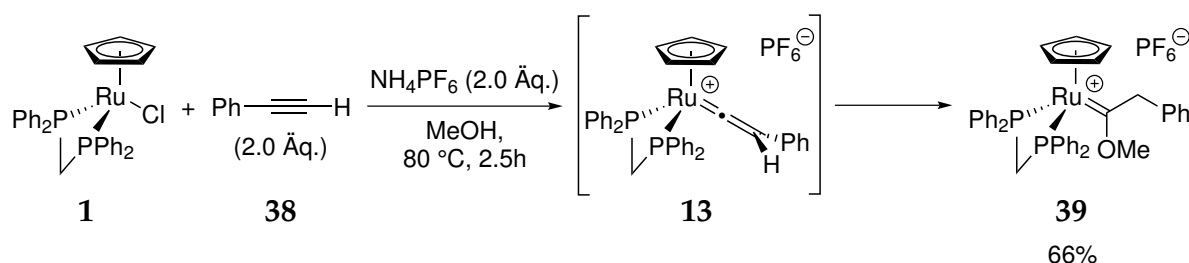
Eine signifikante Anreicherung der Komplexspezies **D** beginnt erst bei fortgeschrittenem Umsatz. Daher ist es wahrscheinlich, dass es sich nicht um ein Intermediat der Hydratisierungsreaktion, sondern ein Neben- bzw. Folgeprodukt handelt. Das ^{13}C NMR-Spektrum der Reaktion nach 244 Stunden zeigt ein Triplett bei 202.35 ($J = 14.9$ Hz), was einen Hinweis auf einen Carbonylkomplex liefert.⁷⁵ Die ^{13}C -Verschiebungen von Acylkomplexen finden sich typischerweise bei tieferem Feld ($\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{O}) > 240$).⁷⁵ Der kationische Carbonylkomplex $[\text{CpRu}(\text{CO})(\text{dppm})]\text{I}$, der von COVILLE und DARLING beschrieben wurde, besitzt eine chemische Verschiebung des Cp-Singulett von δ_{H} 5.72 in (D_6)-Aceton,⁷⁶ die gut mit dem für Spezies **D** beobachteten Wert (δ_{H}

5.68) übereinstimmt. Durch den Vergleich der spektroskopischen Daten mit dem aus den Solvaten $[\text{CpRu}(\text{solv})(\text{dppm})]\text{PF}_6$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}, (\text{CD}_3)_2\text{CO}$) und Kohlenmonoxid dargestellten Carbonylkomplex⁶⁰ konnte bestätigt werden, dass es sich bei Spezies **D** um $[\text{CpRu}(\text{CO})(\text{dppm})]\text{PF}_6$ (**49**) handelt.

Ein Carbonylkomplex könnte durch Decarbonylierung²¹ entstehen, jedoch wird Toluol als typisches Folgeprodukt in den ^1H NMR-Spektren nur in Spuren beobachtet. Hinweise auf Olefine, die durch β -H-Eliminierung aus einer Carbonyl-Alkylspezies entstehen könnten,²¹ finden sich nicht. Die Abwesenheit von Olefinen schließt auch eine Bildung über die aldolartige Nebenreaktion⁷⁴ aus. Die Menge an Carbonylkomplex **49** nimmt während des gesamten Reaktionsverlaufs kontinuierlich zu, während die Anteile des Aldehyds **42** und der Solvate **44** und **47** bei fortgeschrittener Reaktion rückläufig sind. Auch wenn geringe Mengen des Autoxidationsprodukts Phenylsigsäure ($\delta_{\text{H}} 3.58, \delta_{\text{C}} 193.42$) in den Spektren erkennbar sind, die vermutlich auf eine Sauerstoffkontamination zurückgehen, muss davon ausgegangen werden, dass **49** auch nachträglich aus Aldehyd und den Solventokomplexen gebildet werden kann. Abgesehen von der unsymmetrischen Spezies **E**, die in den Spektren zu $\leq 5 \text{ mol}\%$ vorliegt, konnten bei der Reaktionsverfolgung ausschließlich die Solventokomplexe **44** und **47** sowie der Carbonylkomplex **49** beobachtet werden. Intermediate wurden somit nicht detektiert.

1.3.3.6 Synthese des Methoxycarbenkomplexes

Der Methoxycarbenkomplex **39** entsteht als Nebenprodukt der Synthese des Vinylidenkomplexes **13** in Methanol durch Reaktion mit dem Lösungsmittel. Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf zweieinhalb Stunden wird **13** vollständig in **39** umgewandelt und fällt nahezu rein an.



Schema 1.22: Darstellung des Komplexes **39** in Methanol.

Das Produkt scheidet sich während der Reaktion als gelblich-beigefarbener Feststoff ab. Nach Filtration, Fällung aus Dichlormethan–Diethylether und Trocknung im Vakuum wurde der Komplex in einer Ausbeute von 66% erhalten. Charakteristische Signale des Methoxycarbenliganden treten im ^1H NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) bei $\delta = 2.84$ (s, 3H, OCH_3) und 4.41 ppm (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$) auf (Abbildung 1.30). Das Singulett des Cyclopentadienylliganden ($\delta_{\text{H}} = 5.27$) ist im Vergleich zum Vinylidenkomplex **13** um 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben. Im ^{31}P NMR-Spektrum wird ein Singulett ($\delta_{\text{P}} 11.9$, PCH_2P) und ein Septett ($\delta_{\text{P}} -144.1$, PF_6^-) mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,F}} = 710.6$ Hz erhalten. Das Signal des Chelatliganden ist im Vergleich zu **13** um rund 8 ppm zu tiefem Feld verschoben.

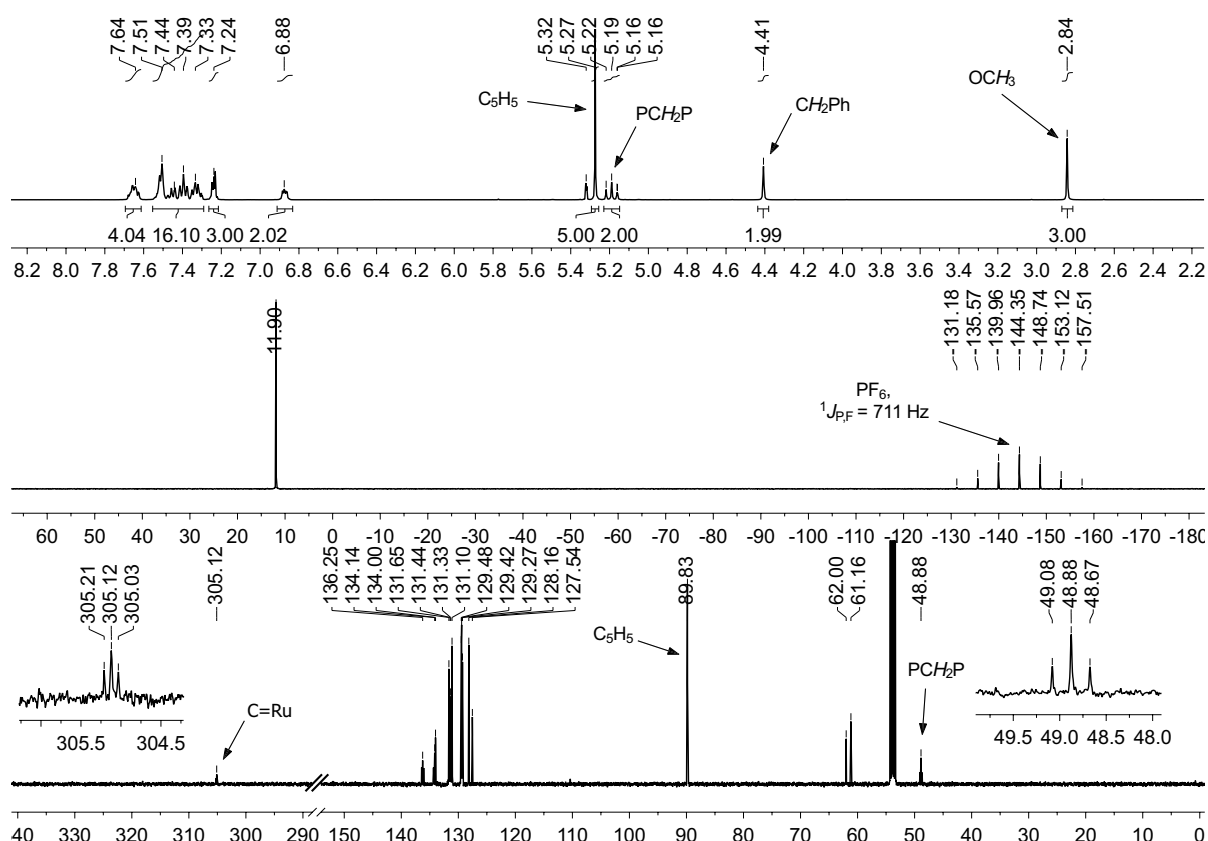


Abbildung 1.30: Ausschnitte der ^1H - (oben), ^{31}P - (mitte) und ^{13}C - (unten) NMR-Spektren des Methoxycarbenkomplexes **39** in CD_2Cl_2 .

Der Carbenkohlenstoff von Komplex **39** besitzt im ^{13}C NMR-Spektrum eine charakteristische chemische Verschiebung von $\delta = 305.1$ ppm, die in gutem Einklang mit in der Literatur berichteten Werten von $\delta \approx 300\text{--}340$ ppm für verschiedene Ruthenium-Alkoxycarbenkomplexe steht.^{77–80}

Auch hier zeigt sich durch die Kopplung zu den zwei Phosphoratomen des dppm-

Liganden ($^2J_{C,P} = 11.1$ Hz) eine Aufspaltung des Signals zu einem Triplet. Die Richtigkeit der angenommenen Konnektivität konnte hier ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Geeignete Kristalle wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Dichlormethan–*n*-Hexan (7:1) gewonnen. Die Struktur ist in Abbildung 1.31 (links) zusammen mit der eines analogen Methoxycarbenkomplexes⁶⁴ mit einem chiralen dppe-Liganden (**50**, rechts) gezeigt.

Komplex **39** kristallisiert in der Raumgruppe $P12_1/c1$ im monoklinen Kristallsystem. In Tabelle 1.9 sind wichtige Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Die Länge

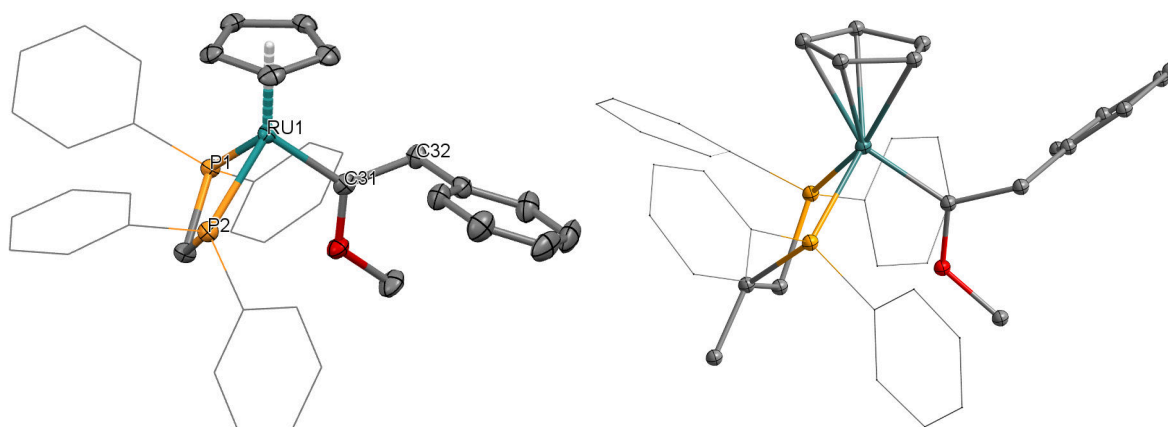


Abbildung 1.31: Kristallstruktur des Komplexes **39** (links, Ortep-Darstellung, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und des analogen Komplexes **50** (rechts) zum Vergleich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der PF_6 -Gegenionen verzichtet.

Tabelle 1.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Komplex **39**.^a

Ru1–C31	1.930(2)	C31–C32	1.513(3)
Ru1–P1	2.2949(6)	Ru1–P2	2.2829(6)
O1–C31	1.340(3)		
C32–C31–Ru1	123.91(17)	P1–Ru1–P2	70.96(2)
O1–C31–Ru1	121.37(16)	C31–C32–C33	112.76(9)
O1–C31–C32	114.7(2)		

^a geschätzte Standardabweichung in Klammern

der Ru1–C31-Bindung ist mit 1.930(2) Å im Vergleich zu anderen Benzylmethoxycarbenkomplexen verhältnismäßig kurz, bei denen Bindungslängen zwischen 1.939(10) und 1.9541(17) Å beobachtet wurden.^{12,80} Jedoch ist sie praktisch identisch mit der des analogen Komplexes **50**.⁶⁴ Gegenüber diesem Komplex ist hingegen die C31–O1-Bindung mit 1.340(3) Å einerseits signifikant kürzer, während die C31–C32-Bindung

mit 1.513(3) Å länger ist. Beide Komplexe weisen aber eine identische Geometrie des Carbenliganden auf, da in beiden Verbindungen die Cyclopentadienyl-Liganden und die Benzylgruppe im Bezug auf die Ru=C-Doppelbindung cis zueinander stehen, während der Methoxy-Substituent trans angeordnet ist.

Die Bindungswinkel um das Carbenkohlenstoffatom betragen entsprechend einer sp^2 -Hybridisierung ungefähr 120° , wobei die Winkel, die das Metall einschließen, etwas größer sind, wodurch es zu einer leichten Stauchung ($O1-C31-C32 = 114.7(2)^\circ$) des Liganden kommt.

Der Vierring des dpmm-Chelatliganden mit dem Metallzentrum ist bei diesem Komplex ebenfalls fast planar. Im Vergleich zum Vinylidenkomplex **13** liegt der Methylenkohlenstoff C1 sogar noch näher ($Ru1-P1-C1-P2 = 12.73(9)^\circ$) an der P-Ru-P-Ebene.

Katalytische Aktivität von Komplex **39**

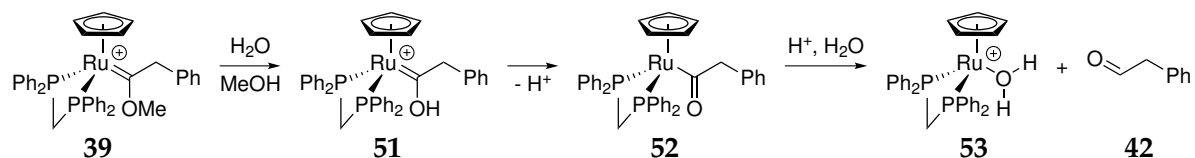
Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des Komplexes **39** wurde 10-Undecin-1-ol (**15**) in Gegenwart von 4 mol% **39** und **28** als internem Standard in einem *iso*-Propanol-Wasser-Gemisch (10:3) für 15 Stunden auf 100°C erhitzt und anschließend das Reaktionsgemisch nach wässriger Aufarbeitung ^1H NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 1.10: Hydratisierung von **15** mit 4 mol% **39**.

Nebenprodukte		TON	TOF [s^{-1}]
 15^a 82.3%	 35^b 0.7%	2.25	$4.10 \cdot 10^{-5}$

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.26 mmol, $7.86 \cdot 10^{-2}$ M; Katalysator: 10.6 μmol , $3.21 \cdot 10^{-3}$ M; Solvens: 2-Propanol-H₂O (2.5:0.75 mL); H₂O: 41.6 mmol, 160 Äq.; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**, 124 μmol). Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **28** bestimmt. ^aUnreagiertes Substrat. ^bDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten.

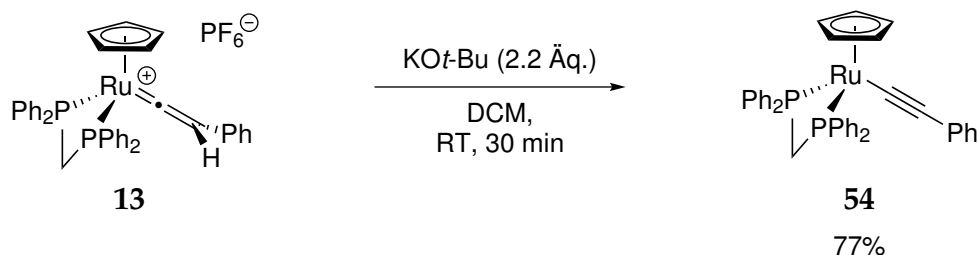
Neben dem Hydratisierungsprodukt **16** (9.0 mol%) wurden ausschließlich unreaktives Alkin (**15**, 82.3 mol%) sowie das Allenol **35** (0.7 mol%) beobachtet, das als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten ist. Ein Produktanteil von 9 mol% entspricht im Bezug auf die eingesetzte Komplexmenge einer Aktivität von ungefähr zwei *turnovers* (TON), sodass es sich nicht um eine stöchiometrische Reaktion handelt, jedoch ist die katalytische Aktivität im Vergleich zu **13** oder **1** extrem gering.



Schema 1.23: Hydrolyse des Methoxycarbenkomplexes **39** unter Bildung katalytisch aktiver Spezies.

Eine partielle Hydrolyse des Methoxycarbenkomplexes **39** zu einer Acylspezies (**52**) unter anschließender Freisetzung von Phenylacetaldehyd (**42**) könnte die beobachtete Aktivität von **39** erklären, da durch die Hydrolyse katalytisch aktive Komplexspezies generiert werden (Schema 1.23). Im ¹H NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs konnte jedoch kein Phenylacetaldehyd beobachtet werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass **42** im Reaktionsverlauf in geringen Mengen gebildet, aber während der Probenaufarbeitung zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde.

1.3.3.7 Synthese des Acetylidkomplexes



Schema 1.24: Darstellung des Komplexes **54** durch Deprotonierung von **13**.

Mit dem neutralen Acetylidkomplex **54** wurde noch eine weitere mit **13** verwandte Koordinationsverbindung synthetisiert, mit dem Zweck deren Aktivität und Re-

levanz für den Katalysezyklus zu überprüfen. Während Vinylidenkomplexe durch Addition von Elektrophilen an C_β (z.B. Protonierung) entsprechender Acetylidspezies zugänglich sind,^{41,67,68,81-83} können letztere umgekehrt durch Deprotonierung der Vinylidenanaloga erhalten werden.^{58,68} Komplex **54** ist literaturbekannt und kann aus **13** mit Natriummethanolat in refluxierendem Methanol erhalten werden.⁵⁸

Im Hinblick auf die Reaktivität von **13** mit Methanol wurde die Synthese von **54** in Dichlormethan unter Verwendung eines Überschusses Kalium-*tert*-butanolat (2.2 Äquivalente) bei Raumtemperatur (vgl. Schema 1.24) durchgeführt. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan-*n*-Hexan bei -19°C und Trocknung im Vakuum wurde die Alkynylverbindung **54** in einer Ausbeute von 77% als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten.

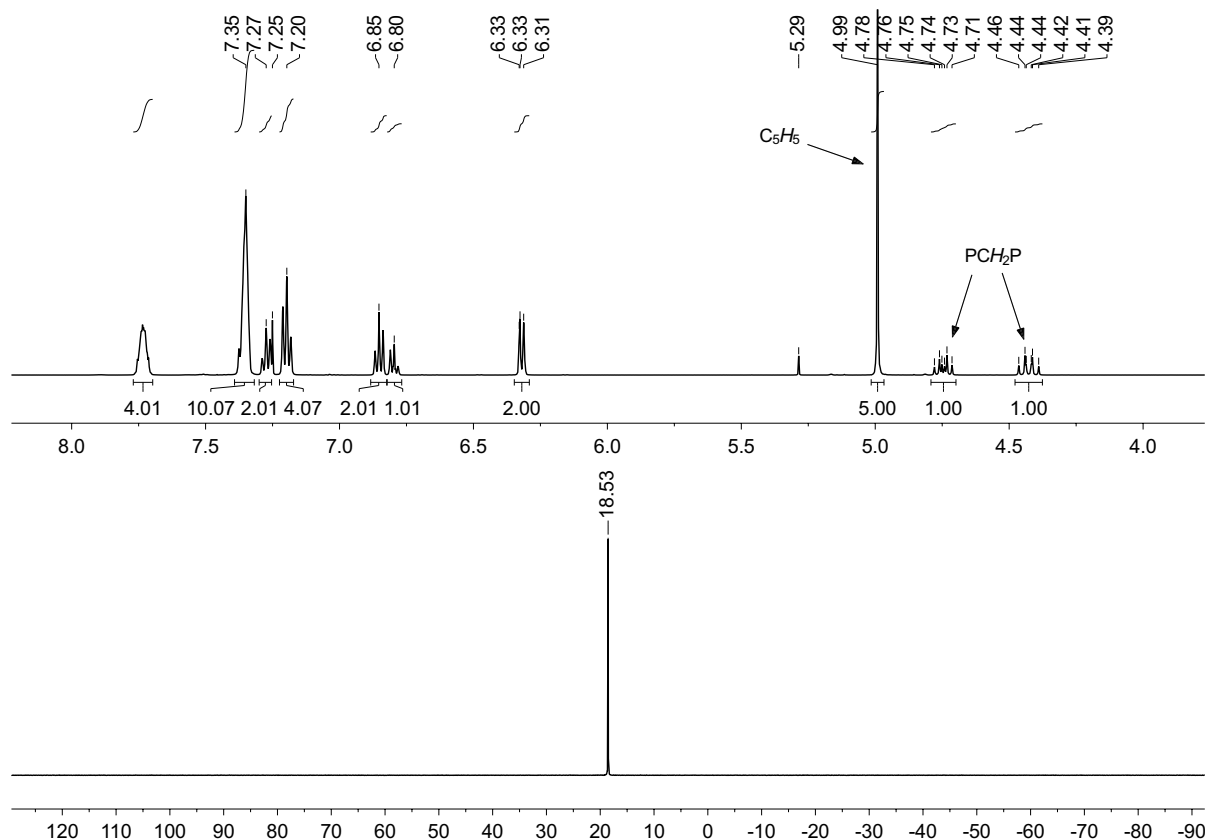


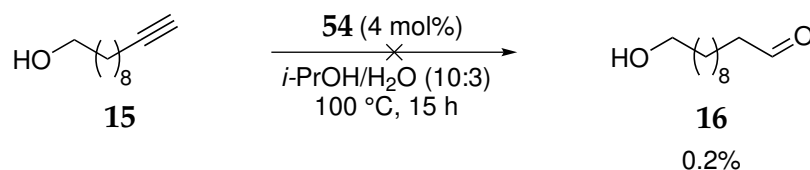
Abbildung 1.32: Ausschnitte der ^1H - (oben) und ^{31}P - (unten) NMR-Spektren des Acetylidkomplexes **54** in CDCl_3 .

Der Komplex ist durch eine ^{31}P NMR Verschiebung von δ_{P} 18.5 (CDCl_3) charakterisiert (Abbildung 1.32). Im ^1H NMR-Spektrum zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Verschiebung des Cyclopentadienyl-Singulets (δ_{H} 4.99) mit den Literaturdaten,⁵⁸

während sich erneut Diskrepanzen bei den Daten der dppm-Methylenbrücke ergeben. Für die beiden diastereotopen Protonen werden zwei Dubletts von Triplets bei δ_{H} 4.43 und 4.75 beobachtet. Diese zeigen jeweils eine geminale, homonukleare ($^2J_{\text{H,H}} = 13.9$ Hz) und eine heteronukleare ($^2J_{\text{H,P}} = 11.6$ bzw. 9.4 Hz) Kopplung. Eine weitere Abweichung betrifft ein Signal der aromatischen Protonen des Acetylidliganden, deren Verschiebung (δ_{H} 6.30–6.34) sich um 1 ppm unterscheidet. Hierbei könnte es sich jedoch möglicherweise um einen Schreibfehler handeln. Die restlichen Signale weisen hingegen eine gute Übereinstimmung auf.

Das metallgebundene C_α -Kohlenstoffatom besitzt im ^{13}C NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von δ_{C} 115.9 und erscheint durch die Kopplung zum Phosphor ($^2J_{\text{C,P}} = 24.4$ Hz) als Triplett. Sowohl die Verschiebung, als auch die Größe der C,P-Kopplungskonstante entsprechen Werten, die für analoge Bis(triphenylphosphan)-Komplexe beobachtet wurden.⁸⁴

Katalytische Aktivität von Komplex 54

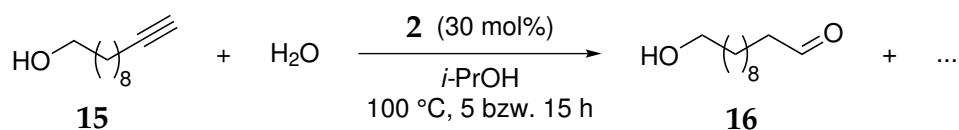


Schema 1.25: Versuchte Hydratisierung von **15** mit 4 mol% **54**.

Der Hydratisierungsversuch von 10-Undecin-1-ol (**15**) mit 4 mol% **54** in Gegenwart des internen Standards **28** in *iso*-Propanol–Wasser (10:3) bei 100 °C (Schema 1.25) zeigte nach 15 Stunden einen Produktanteil von 0.2 mol% **16**, was der Menge entspricht, die als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten ist. Es konnten NMR-spektroskopisch außerdem lediglich das Alkin **15** (94.3 mol%), das Allenol **35** (0.8 mol%), das ebenfalls eine Verunreinigung des Substrats darstellt, sowie unveränderter Metallkomplex **54** detektiert werden. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, dass eine Alkynylspezies für den Katalysezyklus nicht von Relevanz ist. Diese Schlussfolgerung ist aber nur in einem neutralen Reaktionsmedium zulässig, da Acetylidkomplexe in Gegenwart von Säure durch Protonierung von C_β in die korrespondierenden Vinylidenkomplexe überführt werden können.⁶⁸

1.3.3.8 Experimente mit $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$

Hydratisierungsversuche und Deuterium-Markierungsexperimente mit 10-Undecin-1-ol (**15**) als Substrat wurden ebenfalls mit Komplex $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) entsprechend der Originalexperimente von WAKATSUKI²⁶ durchgeführt. Zur Untersuchung des Produktspektrums der Hydratisierung mit **2** wurde das Alkin in Gegenwart von 30 mol% **2** in *iso*-Propanol–Wasser (10:3 (v/v)) für fünf bzw. 15 Stunden auf 100 °C erhitzt (Schema 1.26).



Schema 1.26: Hydratisierungsversuch von 10-Undecin-1-ol (**15**) mit 30 mol% $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$.

Bei Abkühlung der Reaktionslösungen im Eisbad bildete sich ein gelber Niederschlag, der nach Isolierung anhand seiner ^1H - und ^{31}P NMR-Daten^{85–87} (δ_{P} 48.8) als Carbonylkomplex $\text{CpRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (**3**) identifiziert werden konnte. Dieser entsteht durch Decarbonylierung einer Acylrutheniumspezies unter gleichzeitiger Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, der um ein Kohlenstoffatom kürzer ist, als das eingesetzte Alkin.^{28–30}

Die Reaktionsgemische wurden nach Zugabe eines internen Standards (**29**) und wässriger Aufarbeitung mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P NMR-Spektroskopie analysiert. Für die Quantifizierung der Reaktionskomponenten wurde neben der ^1H -, wenn auch weniger akkurat, die ^{13}C NMR-Spektroskopie genutzt. Hierzu wurde jede Komponente als Referenzverbindung synthetisiert, ein ^{13}C NMR-Spektrum unter identischen Bedingungen aufgenommen und die Integralverhältnisse aller Signale zueinander nach Dekonvolution der Peaks bestimmt. Die Spektren der Reaktionsgemische wurden analog prozessiert. Das Integral der Signale bei $\delta \approx 63$ ppm (CH_2OH , gemeinsames Signal aller Verbindungen, siehe Tabelle 1.11) wurde auf einen Wert von 100 gesetzt. Für jede Komponente wurde ein weiteres, isoliertes Signal integriert und anhand der separat bestimmten Integralverhältnisse die individuellen CH_2OH -Integralwerte berechnet. Aus dem Verhältnis der berechneten Werte und dem tatsächlichen Integral ergibt sich der Anteil einer Komponente relativ zu $\text{CH}_2\text{OH} = 100\%$.

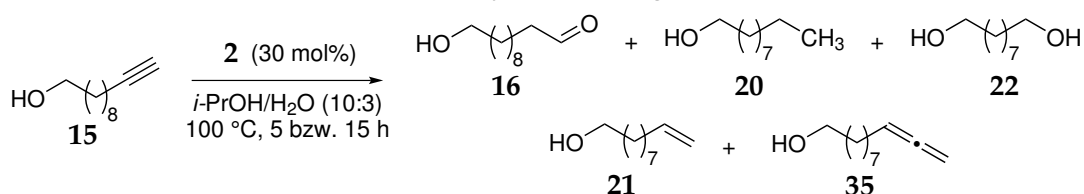
Da das α,ω -Diol **22** weder im ^1H , noch im ^{13}C NMR-Spektrum ein separates Signal besitzt, wurde dessen Anteil aus der Differenz des CH_2OH -Integrals zur Summe aller restlichen Komponenten bestimmt.

Tabelle 1.11: Zur Quantifizierung verwendete ^1H - und ^{13}C NMR-Signale aller Reaktionskomponenten.

Verbindung	δ_{H} [ppm]	δ_{C} [ppm]
10-Undecin-1-ol (15)	1.94 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H)	18.4
11-Hydroxyundecanal (16)	9.75 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H)	22.1
1-Decanol (20)	0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H)	14.1
Undecan-1,11-diol (22)	3.61 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H) ^a	62.8 ^a
9-Decen-1-ol (21)	5.81 (ddt, $J = 16.8, 10.1, 6.5$ Hz, 1H)	-
9,10-Undecadien-1-ol (35)	4.64 (dt, $J = 6.6, 3.2$ Hz, 2H)	-
11-Hydroxyundecan-2-on (19)	2.13 (s, 3H)	-
interne Alkenisomere	5.30–5.49 (m, 2H)	-

^aGemeinsames Signal aller Verbindungen mit einer intakten CH_2OH -Endgruppe.

Die Resultate der NMR-Analysen sind in Tabelle 1.12 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Protonen- und Kohlenstoffspektren zeigen nur geringe Abweichungen voneinander und liefern ein einheitliches Bild.

Tabelle 1.12: Versuch zur Hydratisierung von **15** mit 30 mol% **2**.

Zeit [h]	Analytik	15 [%]	16 [%]	20 [%]	22 [%]	21 [%]	35 [%]	Σ [%]
5	^1H NMR ^a	41.6	12.1	30.8	9.9	0.8	0.2	95.6
	^{13}C NMR ^b	45.0	12.9	31.1	11.0	-	-	100.0
15	^1H NMR ^a	39.4	6.4	30.3	17.5	0.8	0.3	94.7
	^{13}C NMR ^b	41.7	6.6	34.3	17.4	-	-	100.0

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$: 156 μmol , 0.30 Äq.; Solvens: 2-Propanol–H₂O (3.3 : 1.0 mL); H₂O: 55.5 mmol, 107 Äq.; interner Standard: 1,3-Dinitrobenzol (**29**).

^aDie Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **29** bestimmt. ^bDie Zusammensetzung ist relativ zu $\text{CH}_2\text{OH} = 100\%$ angegeben. ^cDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten.

Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden ist das Alkin **15** mit rund 40 mol% die Hauptkomponente der versuchten Hydratisierung mit Komplex **2**. Übereinstimmend

mit der Bildung des Carbonylkomplexes **3** konnte die Entstehung einer dem eingesetzten Komplex **2** äquivalenten Menge 1-Decanol (**20**) beobachtet werden. Dies legt eine vollständige Deaktivierung des Komplexes **2** bereits nach fünf Stunden nahe. Der Anteil des Aldehyds **16** am Produktgemisch betrug knapp 12 mol%, was deutlich weniger als der von WAKATSUKI berichtete Wert von 30 mol% ist.²⁶ Als weitere Bestandteile des Reaktionsgemischs konnten Alkenol **21** (0.8 mol%), das Allenol **35** (0.2 mol%) sowie das 1,11-Diol **22** (9.9 mol%) identifiziert werden. Das Diol **22** ist NMR-spektroskopisch aufgrund von Signalüberlagerungen mit allen Reaktionsprodukten, die eine intakte CH₂OH-Endgruppe besitzen, schwer zu detektieren. Seine Anwesenheit konnte durch quantitative ¹³C-Analytik und dünnschichtchromatographisch [*R_f* = 0.24 (Ethylacetat-*n*-Hexan 1:1, Mostain)] nachgewiesen werden. Im ¹H NMR-Spektrum übersteigt der Wert des Integrals der CH₂OH-Gruppe bei Gegenwart des Diols **22** den Erwartungswert, da es zwei dieser Endgruppen besitzt. Die Quantifizierung von **22** erfolgte aus der Integraldifferenz, die sich aus der Summe aller weiteren identifizierten Verbindungen und dem Integral der CH₂OH-Gruppe ergibt. Bei der Quantifizierung mit ¹³C NMR entsprechend der oben beschriebenen Methode ist das Integral der CH₂OH-Gruppe ebenfalls signifikant größer als die Summe der berechneten Teilintegrale von Alkin, Aldehyd und Decanol (Abbildung 1.33). Wird die Differenz dem Diol **22** zugeschrieben und die berechneten Teilintegrale in Verhältnis zum korrigierten Gesamtintegral des Signals bei $\delta \approx 63$ ppm gesetzt, ergibt sich die in Tabelle 1.12 aufgeführte Produktverteilung.

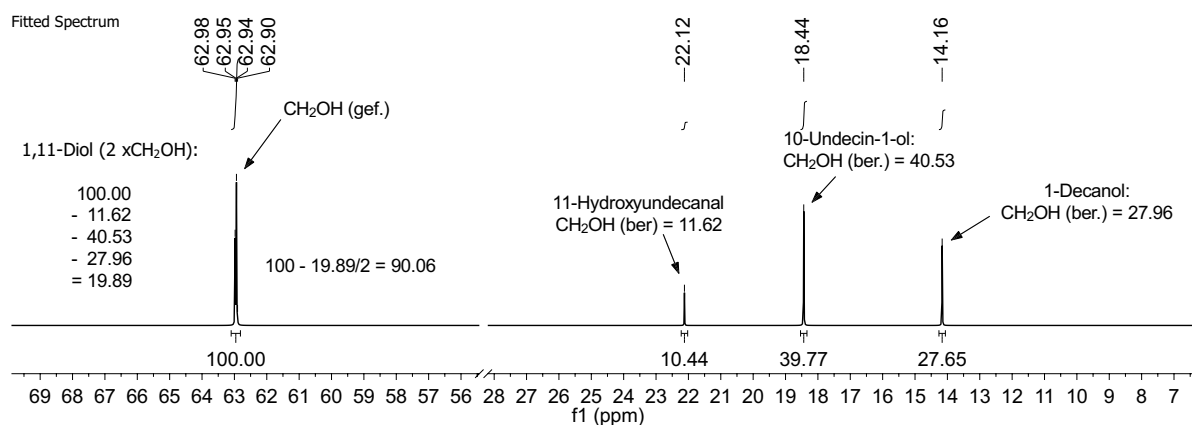


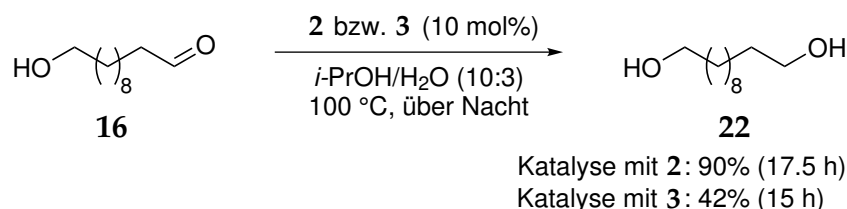
Abbildung 1.33: Ausschnitt des gefitteten ¹³C NMR-Spektrums des Produktgemischs der Hydratisierung mit 30 mol% **2**. Gezeigt sind nur die zur Quantifizierung der Komponenten verwendeten Signale.

Die Zusammensetzung des Produktspektrums nach 15 Stunden war bis auf zwei Ausnahmen weitgehend identisch. Mit rund 6 mol% ist nur etwa halb so viel Alde-

hyd **55** enthalten wie nach fünf Stunden. Hingegen steigt der Anteil des 1,11-Diols **22** von 10 mol% auf über 17 mol%, was nahelegt, dass eine Reduktion des Hydroxyaldehyds **16** zum Diol **22** stattfindet. Unter der Annahme, dass **22** nachträglich aus **16** hervorgegangen ist, ergeben sich aus der Summe von **16** und **22** maximale Aldehydanteile von 22 mol% bzw. 24 mol%. Diese stimmen zumindest in etwa mit den von WAKATSUKI berichteten 30 mol% überein.²⁶

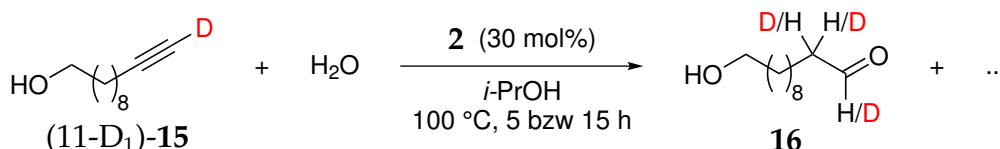
Die Reduktion von **16** zu **22** findet höchstwahrscheinlich durch eine Transferhydrierung statt. Hierfür spricht unter anderem, dass *iso*-Propanol oft als Wasserstoffdonor für diese Reaktionen Verwendung findet und bereits verschiedenste Ruthenium(II)-Katalysatoren dafür eingesetzt werden.^{88,89}

Um die Hypothese einer Transferhydrierung von **16** zu **22** zu überprüfen wurden Reaktionen mit **16** und 10 mol% von Komplex **2** bzw. **3** unter analogen Bedingungen durchgeführt (Schema 1.27). Es konnte für beide Komplexe eine gewisse Transferhy-



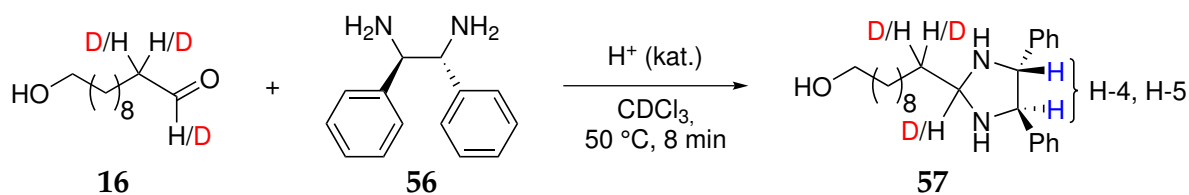
Schema 1.27: Transferhydrierungsexperimente mit 10 mol% CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) bzw. CpRuCl(CO)(PPh₃) (**3**).

drierungs-Aktivität nachgewiesen werden, wobei die Reaktion mit **2** aufgrund der höheren katalytischen Aktivität von CpRuCl(PPh₃)₂ einen annähernd quantitativen Umsatz zeigte. Über eine entsprechende Reaktivität von Komplex **2** und vergleichbarer Indenylkomplexe in *iso*-Propanol–Wasser-Gemischen wurde von NOLAN und Mitarbeitern berichtet.⁹⁰ Jedoch erfordern die Reaktionen die Gegenwart katalytischer Mengen Base zur Erzeugung einer Metallhydridospezies. Literaturpräzedenz zu einer basenfreien Transferhydrierung durch CpRuCl(PPh₃)₂ oder vergleichbare Rutheniumkomplexe konnte nicht gefunden werden.



Schema 1.28: Hydratisierungsversuch von (11-D₁)-**15** mit H₂O und 30 mol% CpRuCl(PPh₃)₂.

Der Hydratisierungsversuch des terminal markierten Alkins (11-D₁)-**15** mit H₂O und 30 mol% CpRuCl(PPh₃)₂ wurde analog zu der eingangs beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt (Schema 1.28) und der Deuteriumeinbau bei H-1 und H-2 des Aldehyds nach Derivatisierung bestimmt. Die Integration der H-6-Signale des Aldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazons ((*E,Z*)-**27**) im ¹H NMR-Spektrum ist bei kleinen Aldehydmengen aufgrund der unebenen Basislinie in diesem Bereich recht fehlerbehaftet. Aus diesem Grund wurde eine alternative *in situ*-Derivatisierungsmethode entwickelt, die auch bei sehr geringen Aldehydanteilen eine präzise NMR-spektroskopische H/D-Bestimmung ermöglicht.



Schema 1.29: Derivatisierung des Aldehyds **16** mit 1,2-Diphenylethyldiamin (**56**) unter Säurekatalyse zum Imidazolidin **57**.

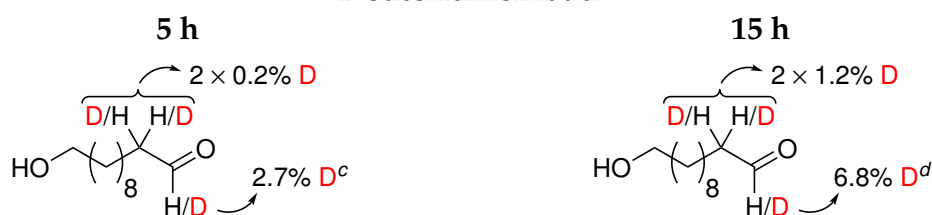
Nach Messung eines ersten ¹H NMR-Spektrums des Reaktionsgemischs wird ein Überschuss racemisches 1,2-Diphenylethyldiamin (**56**) sowie eine katalytische Menge Trichloressigsäure zur in CDCl₃ gelösten NMR-Probe gegeben und die Lösung unter regelmäßigem Schütteln acht Minuten auf 50 °C erwärmt (Schema 1.29), wodurch der an H-1 und H-2 partiell deuterierte Aldehyd **16** quantitativ in das 1,3-Imidazolidin **57** überführt wird.

Die Gesamtmenge aus deuteriertem und nicht deuteriertem Aldehyd kann durch Integration der Signale von H-4 und H-5 (δ_{H} 4.16, 4.21 (d, $J = 7.5$ Hz)) des Heterocyclus gegen den internen Standard bestimmt werden. Der prozentuale Deuteriumgehalt bei H-1 des Aldehyds ergibt sich aus den Integralverhältnissen von H-1 des Aldehyds vor Derivatisierung zu H-4 und H-5 des Imidazolidins nach Derivatisierung gemäß der Formel $\%D = 100\% - (\int (\text{H-1})_{\text{Aldehyd}} / \frac{1}{2} \cdot \int (\text{H-4} + \text{H-5})_{\text{Imidazolidin}} \cdot 100\%)$. Für H-2 des Aldehyds gilt somit $\%D = 100\% - (\int (\text{H-2})_{\text{Aldehyd}} / \int (\text{H-4} + \text{H-5})_{\text{Imidazolidin}} \cdot 100\%)$.

Die Ergebnisse des Experiments hinsichtlich Produktspektrum und Deuteriumeinbau bei H-1 und H-2 des Aldehyds **16** sind in Tabelle 1.13 zusammengefasst. Da das terminal deuterierte Alkin (11-D₁)-**15** als Substrat eingesetzt wurde, erfolgte dessen Quantifizierung anhand des Signals der propargylischen Wasserstoffe H-9 (δ_{H} 2.18, td, $J = 7.1, 2.7$ Hz, 2H).

Tabelle 1.13: Versuch zur Hydratisierung von (11-D₁)-**15** mit 30 mol% **2**. Produktspektrum und Deuteriumeinbau.

Zeit [h]	15 [%]	16 [%]	20 [%]	22 [%]	21 [%]	35 ^a [%]	Σ [%]
5	42.2	13.5	30.2	8.3	0.7	0.3	95.3
15	41.5	5.8	31.1	16.0	0.8	0.3	95.5

Deuteriumeinbau^b

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; CpRuCl(PPh₃)₂: 156 μmol, 0.30 Äq.; Solvens: 2-Propanol-H₂O (3.3 : 1.0 mL); H₂O: 55.5 mmol, 107 Äq. interner Standard: 1,3-Dinitrobenzol (**29**), TCA = Trichloressigsäure. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem (11-D₁)-**15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **29** bestimmt. ^aDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten. ^bDer Deuteriumgehalt wurde aus den Integralverhältnissen von H-1 bzw. H-2 des Aldehyds vor Derivatisierung zu H-4 und H-5 des Imidazolidins **57** nach Derivatisierung bestimmt. ^{c/d}Alternative Bestimmung des Deuteriumgehalts durch Integration von Imidazolidin-H-2 (δ_H 4.36 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H)) gegen Imidazolidin-H-4/5: ^c4.5% D; ^d4.8% D.

Ein nennenswerter Einfluss auf die Produktverteilung durch die Verwendung des deuterierten Alkins (11-D₁)-**15** konnte nicht festgestellt werden, da die jeweiligen Anteile der Komponenten sich nicht signifikant von der Reaktion mit nicht-deuterierten Alkin unterscheiden. Abbildung 1.34 zeigt die ¹H NMR-Spektren des Reaktionsgemischs nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden vor und nach der Derivatisierung des Aldehyds **16** mit 1,2-Diphenylethylendiamin (**56**).

Aus einem Vergleich der Integrale von H-1 und H-2 des Aldehyds mit H-4 und H-5 des Imidazolidins geht klar hervor, dass nahezu kein Deuterium in den Aldehyd **16** eingebaut wurde und die Aldehyd-Wasserstoffe H-1 und H-2 fast ausschließlich aus dem Cosolvens Wasser stammen. Außerdem ist aus den Spektren zu erkennen, dass bei H-11 des Alkins während der Reaktion ein nahezu vollständiger H/D-Austausch stattgefunden hat, woraus abgeleitet werden kann, dass ein Gleichgewicht mit dem

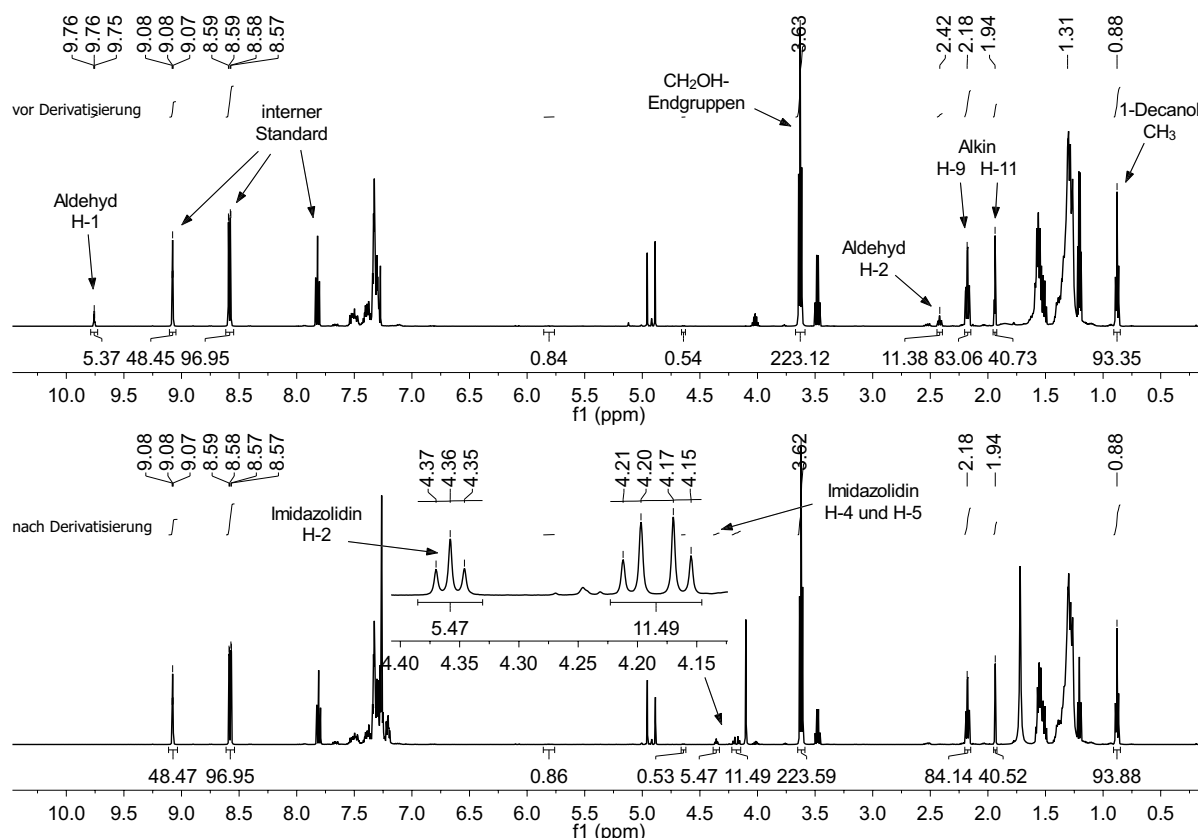


Abbildung 1.34: ^1H NMR-Spektren des Reaktionsgemischs nach 15 Stunden vor (oben) und nach (unten) Derivatisierung des Aldehyds mit 1,2-Diphenylethylendiamin.

freien Alkin vorliegt. Die gute Wiederfindung des Edukts von über 95 mol% als Summe aus Edukt und allen Produkten spricht zudem dafür, dass in keines der Reaktionsprodukte ein nennenswerter Deuteriumeinbau stattgefunden hat.

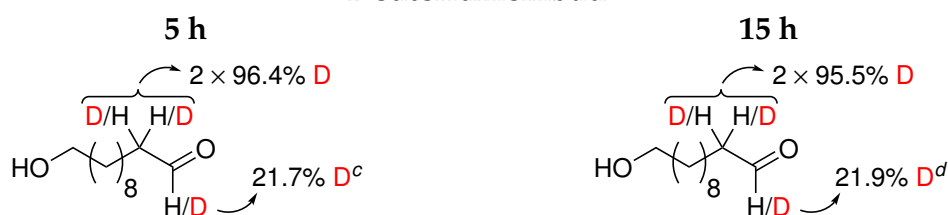
WAKATSUKIS ursprüngliche Deuterium-Markierungsexperimente hatten einen Einbau von $<5\%$ D bei H-2 und von über 90% D bei H-1 des Aldehyds gezeigt.²⁶ Dieses Resultat konnte nicht bestätigt werden. Zwar werden übereinstimmend Werte von $\leq 2 \times 5\%$ D in α -Position zu Carbonylgruppe (H-2) beobachtet, jedoch wurden in der Formylposition (H-1) nicht Deuteriumanteile von $>90\%$, sondern $<7\%$ gefunden.

Das Experiment mit umgekehrter Anordnung der Markierung (Alkin **15**, D_2O) zeigt hingegen ein deutlich anderes Bild. Die Ergebnisse der Untersuchung der Reaktionsgemische nach fünf und 15 Stunden sind in Tabelle 1.14 zusammengefasst.

Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden konnten im Reaktionsgemisch 52.3 mol% des unreaktierten Alkins **15**, 7.6 mol% des Aldehyds **16** sowie 0.3 mol% des Allenols **35** beobachtet werden. Nach fünfzehn Stunden wurden nur geringfügig geringere

Tabelle 1.14: Versuch zur Hydratisierung von **15** mit D₂O und 30 mol% **2**. Produktspektrum und Deuteriumeinbau.

Zeit [h]	15 [%]	16 [%]	20 [%]	22 [%]	21 [%]	35 ^a [%]	Σ [%]
5	52.3	7.6	?	?	?	0.3	?
15	48.3	6.9	?	?	?	0.3	?

Deuteriumeinbau^b

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; CpRuCl(PPh₃)₂: 156 μmol, 0.30 Äq.; Solvens: (D₈)-2-Propanol-D₂O (3.3 : 1.0 mL); D₂O: 55.3 mmol, 106 Äq.; interner Standard: 1,3-Dinitrobenzol (**29**), TCA = Trichloressigsäure. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **29** bestimmt. ^aDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten. ^bDer Deuteriumgehalt wurde aus den Integralverhältnissen von H-1 bzw. H-2 des Aldehyds vor Derivatisierung zu H-4 und H-5 des Imidazolidins **57** nach Derivatisierung bestimmt. ^{c/d}Alternative Bestimmung des Deuteriumgehalts durch Integration von Imidazolidin-H-2 (δ_{H} 4.34 (s, 1H)) gegen Imidazolidin-H-4/5: ^c17.0% D; ^d18.8% D.

Anteile des Alkins 48.3 mol% und des Aldehyds 6.9 mol% gefunden. Eine Quantifizierung der restlichen Reaktionskomponenten war ¹H NMR-spektroskopisch nicht möglich, da in den Positionen, deren Signale für die Integration herangezogen wurden, ein signifikanter Einbau von Deuterium stattgefunden hatte (vgl. Abbildung 1.35).

Im Vergleich zu den beiden vorherigen Experimenten wurde ein geringerer Umsatz des Alkins **15** beobachtet. Sowohl nach fünf als auch nach fünfzehn Stunden Reaktionszeit wurden etwa 10 mol% mehr unreaktiertes Substrat gefunden, was als Konsequenz eines kinetischen Isotopeneffekts gewertet werden kann. Entsprechend ist der Aldehydanteil im Vergleich nach fünf Stunden geringer, nach fünfzehn Stunden jedoch weitgehend identisch mit den vorangegangenen Experimenten.

Die gravierendsten Unterschiede betreffen allerdings den Einbau von Deuterium in

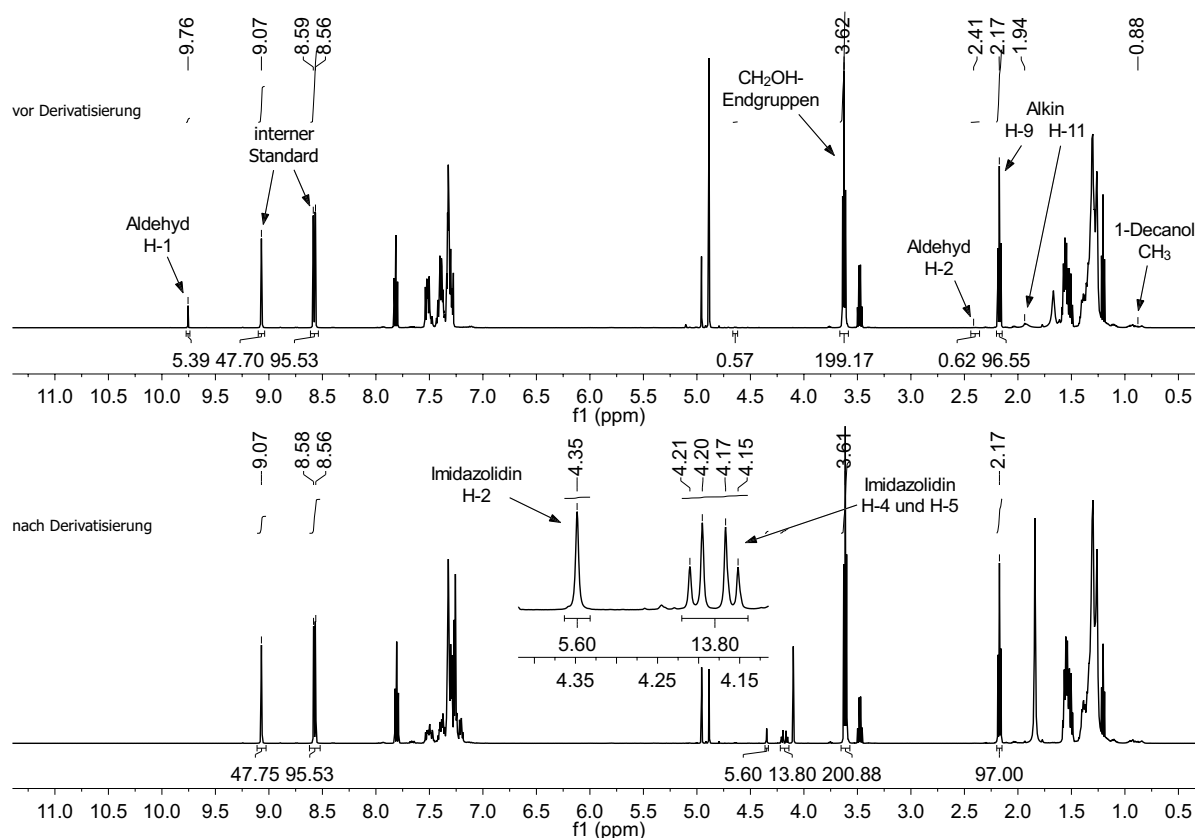


Abbildung 1.35: ¹H NMR-Spektren des Reaktionsgemischs nach 15 Stunden vor (oben) und nach (unten) Derivatisierung des Aldehyds mit 1,2-Diphenylethylendiamin.

den Aldehyd. Unabhängig von der Reaktionszeit wurden in α -Position (H-2) nur 2 \times 3–5%, in Formylposition (H-1) hingegen fast 80% Wasserstoff gefunden, was im Hinblick auf alle bisherigen Ergebnisse durchaus überraschend ist. Das Resultat dieses Experiments kommt den Beobachtungen von WAKATSUKI näher, der sogar über 90% Deuterium bei H-1 gefunden hatte.²⁶

Da in beiden Experimenten Aldehyd bevorzugt mit Wasserstoff und kaum mit Deuterium in der Formylposition gebildet wird, ist die Ursache vermutlich ein signifikanter kinetischer Isotopeneffekt. Demnach läuft wahrscheinlich ein Teilschritt der Gesamtreaktion, wie z.B. die reduktive Eliminierung, mit Wasserstoff viel schneller ab als mit Deuterium. Im letzten Experiment wird für die Reaktion verfügbarer Wasserstoff außer durch das Alkin ebenfalls durch den Restwasserstoff der deuterierten Lösungsmittel in die Reaktion gebracht. Das verwendete (D₈)-*iso*-Propanol besaß laut Spezifikation einen Deuteriumgehalt von 99%, was bei einem eingesetzten Volumen von 3.3 mL einer Stoffmenge von 0.43 mmol Restwasserstoff entspricht. Im Bezug auf das Alkin (0.52 mmol) handelt es sich zwar um immerhin 0.83 Äquivalente, was im

Vergleich zur Stoffmenge an D₂O (55.3 mmol, 106 Äquivalente) aber sehr gering ist. Der beobachtete Deuteriumeinbau bezieht sich auf einen Produktanteil von lediglich 6–8 mol%, weshalb bei einer Beladung von 30 mol% CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) nicht von einer katalytischen Reaktion gesprochen werden kann und die Übertragbarkeit der Aussage des Experiments auf eine Katalyse mit CpRuCl(dppm) (**1**) fragwürdig ist.

1.3.3.9 Experimente mit (C₉H₇)RuCl(PPh₃)₂

Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Reaktivität wurden mit dem analogen Indenylkomplex η^5 -(C₉H₇)RuCl(PPh₃)₂ (**14**) durchgeführt, der von ALVAREZ *et al.* als Hydratisierungskatalysator mit anti-Markovnikov-Selektivität vorgestellt wurde.⁹¹ Es wurden Hydratisierungsversuche mit Alkin **15** als Substrat und einer Katalysatorbeladung von 30 mol% **14** in einem *iso*-Propanol–Wasser-Gemisch bei 100 °C durchgeführt und das Produktspektrum nach Reaktionszeiten von fünf und 17 Stunden nach wässriger Aufarbeitung mittels ¹H-qNMR analysiert. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1.15 zusammengefasst.

Tabelle 1.15: Versuch zur Hydratisierung von **15** mit 30 mol% η^5 -(C₉H₇)RuCl(PPh₃)₂ (**14**).

Zeit [h]	15 [%]	16 [%]	20 [%]	22 [%]	19 [%]	58^a [%]	Σ [%]	59 [%]
5	<0.3	0.3	? ^b	≥10.8	1.9	51.4	64.4	7.3
17	<0.3	<0.3	? ^b	≥12.1	1.9	50.8	64.8	7.9

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.26 mmol, 0.12 M; (C₉H₇)RuCl(PPh₃)₂: 77.7 μmol, 0.30 Äq.; Solvens: 2-Propanol–H₂O (1.7:0.5 mL); H₂O: 27.7 mmol, 107 Äq.; interner Standard: 1,3-Dinitrobenzol (**29**). Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **29** bestimmt. ^aRepräsentiert ein Gemisch verschiedener interner Alkenisomere; Signal wird vermutlich ein Signal eines Indenylkomplexes (10.9 bzw. 10.7 mol%) überlagert. ^bDurch Überlagerung der Signale der terminalen Methylgruppe von 1-Decanol (**20**) mit den Signalen der terminalen Methylgruppen der internen Alkenisomere ist eine Quantifizierung nicht möglich.

Nach beiden Reaktionszeiten wurden sehr identische Produktverteilungen beobachtet. Bereits nach fünf Stunden konnte ein vollständiger Umsatz des Alkins **15** festgestellt werden. Das Produkt der Markovnikov-selektiven Hydratisierung, das Me-

thylketon **19** war zu knapp 2 mol% enthalten. Der beobachtete Produktanteil an Aldehyd **16** lag bei ≤ 0.3 mol%. Intermediär wird bei der Reaktion Aldehyd gebildet, da das 1,11-Diol **22** dünnschichtchromatographisch qualitativ nachgewiesen werden konnte. Es entsteht durch Reduktion von Aldehyd **16** über Transferhydrierung mit *iso*-Propanol als Wasserstoffquelle. Eine entsprechende Aktivität von Komplex **14** via [Ru]–H ist in Gegenwart kokatalytischer Base bekannt.⁹⁰ Alternativ ist die Bildung einer Hydrido-Rutheniumverbindung durch Decarbonylierung einer Acylspezies und anschließende β -Hydrideliminierung aus einem Carbonyl-Alkylkomplex denkbar.²¹ Die dabei entstehenden terminalen Alkene wurden im Reaktionsgemisch nicht beobachtet, jedoch wurden als Hauptprodukte mit ~ 51 mol% interne Alkenisomere gebildet, was plausibel erscheint, da **14** ebenfalls als Isomerisierungskatalysator terminaler Alkene Verwendung findet.⁹² Zudem entsteht durch Decarbonylierung ebenfalls 1-Decanol (**20**), dessen Anteil aber aufgrund einer Überlagerung des Signals der terminalen Methylgruppe im ^1H NMR-Spektrum nicht quantifiziert werden konnte. Als weiteres Produkt wurde freies Inden (**59**) mit einem Anteil von 8 mol% beobachtet, das bei der Hydrolyse des Komplexes **14** freigesetzt wird.⁹³ Ferner finden sich Signale eines Indenylkomplexes (δ_{H} 4.37, ~ 5.35 , 5.60 ($\eta^5\text{C}_5\text{H}_3$ -Fragment)) mit 10.9 bzw. 10.7 mol%.

Um auch Informationen über den komplexchemischen Verlauf zu gewinnen, wurden die Reaktionsgemische zusätzlich ^{31}P NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren beider Reaktionszeiten sind in Abbildung 1.36 dargestellt. Im Reaktionsverlauf bildete sich ein beige-grauer Niederschlag, der nach Isolierung anhand seines ^1H NMR-Spektrums und seiner ^{31}P -Verschiebung (δ_{P} 17.1) als $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ **60** identifiziert werden konnte.^{94,95} Die Hauptkomponente bei beiden Reaktionszeiten besitzt eine chemische Verschiebung von δ_{P} 61.9. Hierbei könnte es sich um einen Carbonyl-Alkylkomplex handeln. Der analoge Benzylkomplex $\eta^5\text{-(C}_9\text{H}_7\text{)Ru(CO)(CH}_2\text{Ph)(PPh}_3\text{)}$ weist vergleichsweise eine Verschiebung von δ_{P} 60.8 auf.⁹¹ Jedoch ist die Stabilität eines solchen Komplexes mit einer linearen Alkylkette aufgrund einer möglichen β -H-Eliminierung wenig wahrscheinlich. Die alternative Möglichkeit, dass der Komplex $(\text{Ind})\text{RuH(CO)(PPh}_3\text{)}$ vorliegt, wurde durch Feststellung der Absenz eines passenden Hydrid-Signals in der Region δ_{H} -15 ppm⁹⁶ ausgeschlossen. Auch das ^{31}P -Signal von $(\text{Ind})\text{RuCl(CO)(PPh}_3\text{)}$ (Lit: δ_{P} 48.9)⁹⁷ liegt bei höherem Feld. Die Identität der im Reaktionsgemisch vorliegenden Indenylruthenium-Spezies konnte nicht abschließend geklärt werden. Der Eduktkomplex **14** (Lit: δ_{P} 46.5)⁹³ ist, wenn überhaupt,

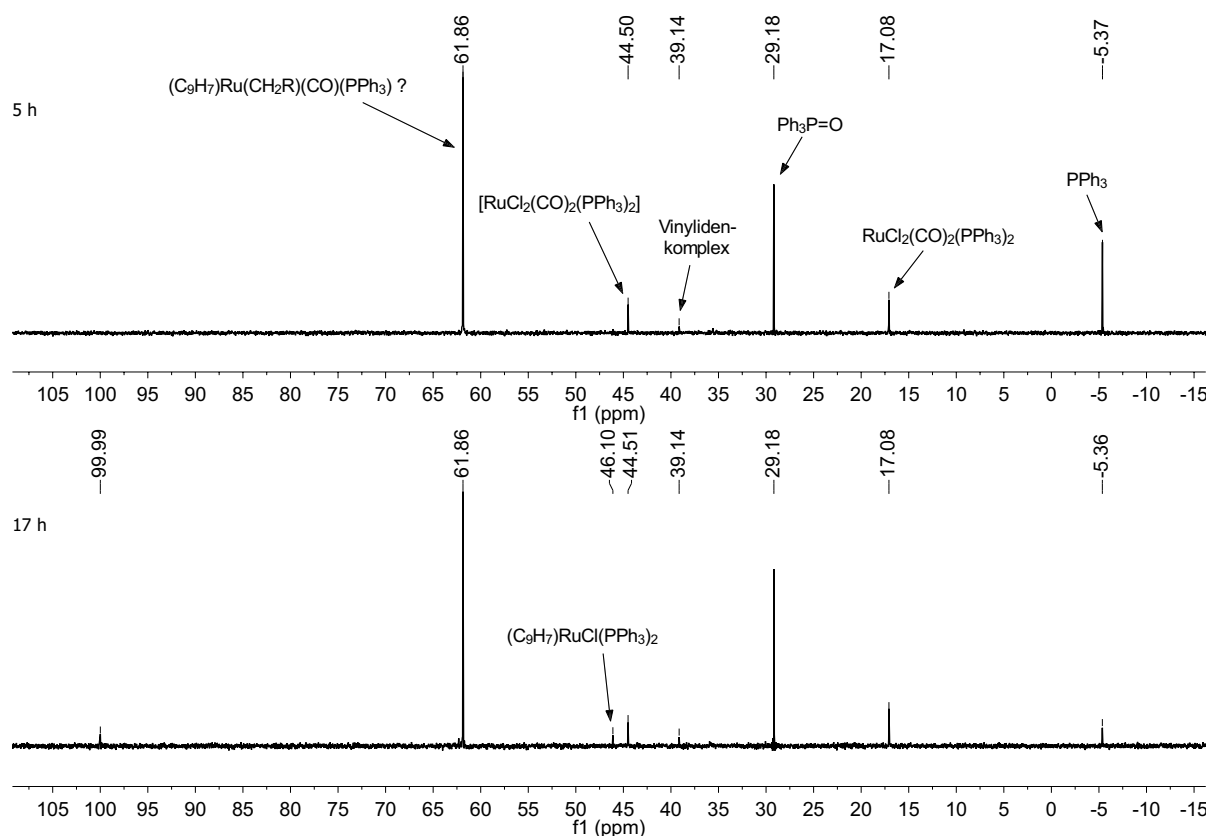


Abbildung 1.36: ^{31}P NMR-Spektren der Reaktionsgemische der Hydratisierungsversuche mit 30 mol% **14** nach fünf (oben) und 17 Stunden (unten) in CDCl_3 .

nur noch in Spuren zu erkennen. Ein kleines Signal, das vermutlich einem Vinylidenkomplex zuzuschreiben ist, wird bei δ_{P} 39.1 beobachtet. Der Vinylidenkomplex aus **14** und Phenylacetylen (**38**) zeigt eine Resonanz bei δ_{P} 38.5.⁹¹ Weitere Signale können freiem Triphenylphosphan (**30**, δ_{P} -5.4) sowie dessen Oxid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ (**61**, δ_{P} 29.2) zugewiesen werden. Das kleinere Signal nach fünf Stunden bei δ_{P} 44.5 ist möglicherweise auf den dimeren Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ (**62**) zurückzuführen (Lit: δ_{P} 43.6).⁹⁵

Auch die Reaktion auf katalytischem Niveau wurde hinsichtlich der Produktverteilung untersucht. Hierzu wurde das Alkin **15** entsprechend der Literaturbedingungen⁹¹ in Gegenwart von 5 mol% **14** für 48 Stunden auf 90 °C erhitzt und das Reaktionsgemisch nach Zugabe des internen Standards **29** und wässriger Aufarbeitung mittels ^1H qNMR analysiert. Die Resultate der Analyse sind in Tabelle 1.16 zusammengefasst.

Tabelle 1.16: Versuch zur katalytischen Hydratisierung von **15** mit 5 mol% η^5 -(C₉H₇)RuCl(PPh₃)₂ (**14**).

Reaction scheme: **15** (alkyne) reacts with **14** (5 mol%) in *i*-PrOH/H₂O (10:3) at 90 °C for 48 h to yield products **16**, **19**, **20**, **21**, and **58**.

Zeit [h]	15 [%]	16 [%]	20 [%]	22 [%]	19 [%]	21 [%]	58 ^a [%]	Σ [%]
48	69.8	4.0	3.2	≤4	1.0	9.0	3.8	94.8

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.26 mmol, 0.12 M; (C₉H₇)RuCl(PPh₃)₂: 13.0 μmol, 0.05 Äq.; Solvens: 2-Propanol-H₂O (1.7:0.5 mL); H₂O: 27.7 mmol, 107 Äq.; interner Standard: 1,3-Dinitrobenzol (**29**), 85.1 μmol. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **29** bestimmt. ^aRepräsentiert ein Gemisch verschiedener interner Alkenisomere.

Die von ALVAREZ *et al.* beschriebene hohe katalytische Aktivität⁹¹ von Komplex **14** konnte nicht bestätigt werden, da der Umsatz nach 48 Stunden entsprechend einem Alkinanteil von 69.8 mol% lediglich 30% betrug. Aus der Summe von Aldehyd **16** und 1,11-Diol **22** ergeben sich maximal 8 mol% Aldehyd im Reaktionsverlauf, was nicht einmal zwei *turnovers* entspricht. Da zudem 3.2 mol% 1-Decanol (**20**) gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil des Komplexes durch Decarbonylierung deaktiviert wurde. Der Indenylkomplex, der in der Reaktion mit 30 mol% **14** als Hauptspezies beobachtet wurde, lag im Reaktionsgemisch mit 0.8 mol% vor. Ebenso wie freies Inden (**59**, 2.0 mol%), das aus der Hydrolyse des Komplexes hervorgeht. Hauptprodukte der Reaktion waren Olefine, wobei neben mehreren internen Isomeren (**58**, insgesamt 3.8 mol%) das terminale (**21**) mit 9.0 mol% den größten Anteil ausmachte.

1.3.4 Untersuchung des Ru-ARPYPHOS-Systems

Bei dem Ru-ARPYPHOS-Katalysatorsystem wird im Gegensatz zu WAKATSUKIS-System kein wohldefinierter Komplex eingesetzt, sondern die katalytisch aktive Spezies *in situ* aus äquimolaren Mengen des Präkatalysators **2** und des ambifunktionellen Liganden ISIPHOS (**7**) (Abbildung 1.37) in einer Präkomplexierungsphase gebildet.²³ Hydratisierungen terminaler Alkine werden in wässrigem Aceton (Aceton–Wasser 4:1) typischerweise bei Temperaturen von 60–70 °C durchgeführt.

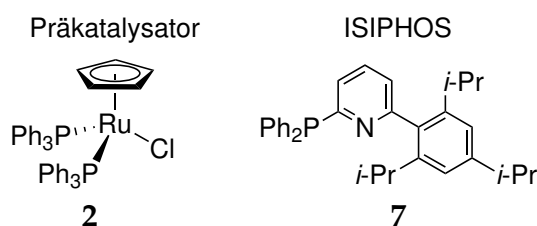


Abbildung 1.37: Präkatalysator und Ligand des ARPYPHOS-Systems.

1.3.4.1 Untersuchung der Alkinhydratisierung mit CpRuCl(PPh₃)₂–ISIPHOS

Bei den kinetischen Untersuchungen wurde entsprechend der Literatur²³ eine 30-minütige Präkomplexierung von **2** mit **7** bei 65 °C durchgeführt. Hingegen wurde die Reaktionstemperatur für die katalytische Hydratisierung anstelle der üblichen 60–70 °C auf 30 °C reduziert, um die Lösungsmittelverdampfung während der Probenahme zu minimieren und durch Verlangsamung der Reaktion ein geeignetes Probenintervall zu erreichen. Die Zugabe des Alkins erfolgte erst nach der Präkomplexierung und nach Abkühlen auf Reaktionstemperatur. Als interner Standard für die ¹H NMR-Analytik wurde 1,3-Dinitrobenzol (**29**) verwendet, da die Signale von *N*-Pivaloylanilin (**28**) durch Resonanzen freien Triphenylphosphans (**30**) im NMR-Spektrum überlagert wurden. Die Proben des Reaktionsgemischs wurden gemäß der Methode B (vgl. Abschnitt 5.2.4) wässrig aufgearbeitet. Das Produktspektrum der Katalyse mit 10-Undecin-1-ol (**15**) als Substrat wurde nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bestimmt.

In Tabelle 1.17 sind die Ergebnisse der katalytischen Hydratisierung von Substrat **15** mit H₂O bei einer Katalysatorbeladung von 2 mol% zusammengefasst. Die NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemischs nach 24 Stunden zeigte einen Produktanteil von 82.4 mol% Aldehyd **16**. Neben unreaktiertem Substrat **15** (11.9 mol%)

Tabelle 1.17: Hydratisierung von Substrat **15** mit je 2 mol% **2** und Ligand **7**.

Nebenprodukte		v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF _H [s ⁻¹]
 15^a 11.9%	 35^b 0.6%	$6.55 \cdot 10^{-6}$	$1.65 \cdot 10^{-3}$

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.2 M; CpRuCl(PPh₃)₂: 10.3 μmol, 0.02 Äquivalente; ISIPHOS: 10.3 μmol, 0.02 Äquivalente; Solvens: Aceton–H₂O (2.0 : 0.5 mL); H₂O: 27.7 mmol, 53.5 Äquivalente; interner Standard: 1,3-Dinitrobenzol (**29**) 169 μmol. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **29** bestimmt. ^aUnreagiertes Substrat. ^bDas Allenol (**35**) ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten.

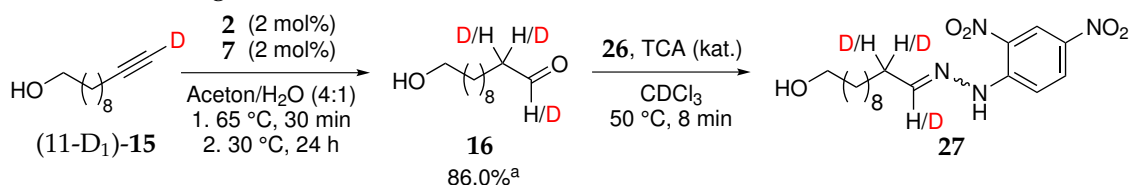
und dem Allenol **35** (0.6 mol%), das im eingesetzten Alkin als Verunreinigung enthalten ist, konnten keine Nebenprodukte der Reaktion beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion wurden Proben in einem Intervall von 20 Minuten genommen und die Produktbildung NMR-spektroskopisch zeitlich verfolgt. Es konnte eine Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 6.55 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹·s⁻¹ bestimmt werden, woraus sich bei einer Katalysatorkonzentration von $3.96 \cdot 10^{-3}$ M eine Turnoverfrequenz von TOF_H = $1.65 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹ ergibt.

1.3.4.2 Deuteriumeinbau und kinetische Isotopeneffekte

Die Hydratisierung mit dem deuterierten Substrat (11-D₁)-**15** wurde unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die NMR-spektroskopische Quantifizierung des Aldehyds **16** erfolgte nach *in situ*-Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum Dinitrophenylhydrazon **27**. Die Resultate des Experiments sind in Tabelle 1.18 zusammengefasst.

Die Verfolgung des Deuteriumeinbaus bei H-1 und H-2 des Aldehyds im Reaktionsverlauf zeigte von Beginn an einen stark bevorzugten Einbau von Wasserstoff in beiden Positionen. Vergleichsweise hohe Deuteriumanteile wurden in erster Linie bei sehr niedrigen Umsätzen beobachtet und sind vermutlich das Resultat der unebenen

Tabelle 1.18: Kinetik und Deuteriumeinbau der Hydratisierung von (11-D₁)-15 mit H₂O und je 2 mol% 2 und Ligand 7.

Reaktionszeit [min]	16 [%] ^a	H-1 [%D] ^b	H-2 [%D] ^c
20	5.7	21.9	2 × 23.5
40	9.8	13.3	2 × 11.9
60	14.0	13.2	2 × 11.0
80	17.5	10.0	2 × 8.6
100	21.0	8.4	2 × 6.8

Deuteriumeinbau nach 24 h	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF _D [s ⁻¹]	TOF _H /TOF _D
	$6.33 \cdot 10^{-6}$	$1.60 \cdot 10^{-3}$	1.03

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.2 M; CpRuCl(PPh₃)₂: 10.3 μmol, 0.02 Äquivalente; ISIPHOS: 10.3 μmol, 0.02 Äquivalente; Solvens: Aceton–H₂O (2.0 : 0.5 mL); H₂O: 27.7 mmol, 53.8 Äquivalente; interner Standard: 1,3-Dinitrobenzol (29), 172 μmol, TCA = Trichloressigsäure. ^aBestimmt als Dinitrophenylhydrazone mittels qNMR durch Integration von H-6 des Hydrazons gegen den internen Standard. Das Signal von H-6 des Hydrazons 27 beinhaltet das Signal von H-6 des Aceton-Hydrazons, das bei der Derivatisierung mit in Spuren anwesendem Lösungsmittel gebildet wurde. Das Aceton-Hydrazone wurde durch Integration des Signals der CH₃-Gruppen quantifiziert und das Integral des Produkt-Hydrazons um diesen Betrag korrigiert. ^bBerechnet gemäß %D = [1 - (f(Aldehyd H-1)/(f(Hydrazon H-6))] · 100%. ^cBerechnet gemäß %D = [1 - ½(f(Aldehyd H-2)/(f(Hydrazon H-6))] · 100%.

Basislinie im Bereich der Hydrazone-Signale im NMR-Spektrum, die zu einer leichten Überschätzung des Signals führt. Je mehr Hydrazone im Reaktionsgemisch vorliegt, umso geringer wird der Einfluss durch die Basislinie, weshalb mit fortschreitender Reaktionszeit akkuratere Werte erhalten werden. Ein höherer Deuteriumeinbau zu Beginn der Reaktion kann aber nicht ausgeschlossen werden. Nach 24 Stunden wurden in der Formylposition (H-1) nur 4.6% und in α-Position (H-2) 2 × 4.2% Deuterium gefunden.

Für die Reaktion wurde eine Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 6.33 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹·s⁻¹ bestimmt, woraus sich eine Turnoverfrequenz von TOF_D = $1.60 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹ ergibt. Aus dem Verhältnis der Turnoverfrequenzen der Reaktionen mit nicht-deuteriertem (15) und

deutertem Substrat ((11-D₁)-**15**) wird somit ein sehr kleiner normaler kinetischer Isotopeneffekt von $\text{TOF}_H/\text{TOF}_D = 1.03$ erhalten.

Für Reaktionen von Alkin **15** mit D₂O als Nukleophil wurde (D₆)-Aceton anstelle von Aceton als Lösungsmittel eingesetzt. Zwar handelt es sich nicht um ein protisches Lösungsmittel, jedoch führte der hohe H₂O-Gehalt im nicht-deutertierten Aceton zu einer Verfälschung der Messergebnisse. Tabelle 1.19 zeigt die Zusammenfassung der Resultate des Experiments.

Tabelle 1.19: Kinetik und Deuteriumeinbau der Hydratisierung von **15** mit D₂O und je 2 mol% **2** und Ligand **7**.

Reaktionszeit [min]	16 [%] ^a	H-1 [%D] ^b	H-2 [%D] ^c
20	4.0	90.8	2 × 87.0
40	6.7	90.5	2 × 91.2
60	9.0	89.9	2 × 92.8
80	11.3	89.6	2 × 93.6
100	13.8	89.5	2 × 94.5

Deuteriumeinbau nach 24 h	v ₀ [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF _{D₂O} [s ⁻¹]	TOF _H /TOF _{D₂O}
	4.01·10 ⁻⁶	1.01·10 ⁻³	1.63

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.2 M; CpRuCl(PPh₃)₂: 10.3 μmol, 0.02 Äquivalente; ISIPHOS: 10.3 μmol, 0.02 Äquivalente; Solvens: (D₆)-Aceton-D₂O (2.0:0.5 mL); D₂O: 27.6 mmol, 53.3 Äquivalente; interner Standard: 1,3-Dinitrobenzol (**29**), 160 μmol, TCA = Trichloressigsäure. ^aBestimmt als Dinitrophenylhydrazon mittels qNMR durch Integration von H-6 des Hydrazons gegen den internen Standard. Das Signal von H-6 des Hydrazons **27** beinhaltet das Signal von H-6 des Aceton-Hydrazons, das bei der Derivatisierung mit in Spuren anwesendem Lösungsmittel gebildet wurde. Das Aceton-Hydrazon wurde durch Integration des Signals der CH₃-Gruppen quantifiziert und das Integral des Produkt-Hydrazons um diesen Betrag korrigiert. %D = $[1 - (f(\text{Aldehyd H-1})/(f(\text{Hydrazon H-6})))] \cdot 100\%$. ^cBerechnet gemäß %D = $[1 - \frac{1}{2}(f(\text{Aldehyd H-2})/(f(\text{Hydrazon H-6})))] \cdot 100\%$.

Für die Reaktion des Alkins **15** mit D₂O wurde eine Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 4.01 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt, woraus sich eine Turnoverfrequenz von $\text{TOF}_D =$

$1.01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Der kinetische Isotopeneffekt im Bezug auf die Reaktion von **15** mit H_2O beträgt demnach $\text{TOF}_{\text{H}}/\text{TOF}_{\text{D}_2\text{O}} = 1.63$.

Hinsichtlich des Deuteriumeinbaus wurden im zeitlichen Verlauf für H-1 sehr konstante Werte erhalten, während der Deuteriumanteil bei H-2 von anfänglich 87% auf gut 94% nach 100 Minuten anstieg. Der Grund für den formalen Anstieg ist hier vorrangig die Ungenauigkeit der Integration der Aldehyd-H-2-Signale, die bei einem Umsatz von $<10\%$ aufgrund des hohen Deuteriumeinbaus eine sehr geringe Intensität aufweisen und stark durch Unregelmäßigkeiten der Basislinie beeinflusst werden. Nach 24 Stunden ergaben sich Werte von 87.1% Deuterium für H-1 und sogar über $2 \times 97\%$ für H-2 des Aldehyds **16**. Beide Markierungsexperimente zeigen somit einheitlich, dass die Aldehydwasserstoffe H-1 und H-2 beide nahezu ausschließlich aus dem Nukleophil und Cosolvens Wasser stammen.

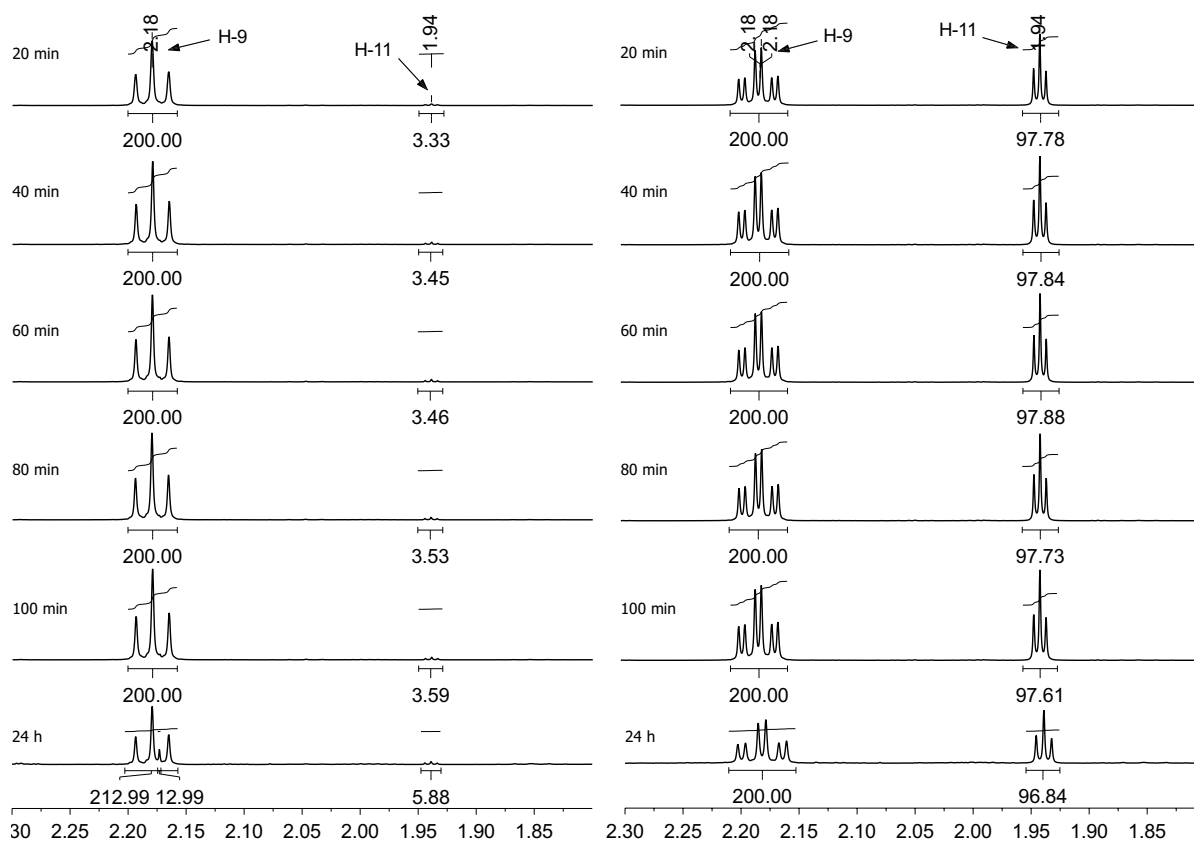


Abbildung 1.38: Ausschnitte der ^1H -NMR Spektren der Reaktionsgemische der Hydratisierung von $(11\text{-D}_1)\text{-15}$ mit H_2O (links) und der Hydratisierung von **15** mit D_2O (rechts) mit $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2\text{-ISIPHOS}$ als Katalysator. Gezeigt sind die Signale der Alkinwasserstoffe H-11 und H-9. Die Integrale der Alkinwasserstoffe H-9 sind auf einen Wert von 200.00 gesetzt.

Wie bereits bei den katalytischen Hydratisierungen mit CpRuCl(dppm) (**1**) wurde der terminale Alkinwasserstoff H-11 auf einen möglichen H/D-Austausch unter den Reaktionsbedingungen untersucht und das H/D-Verhältnis relativ zu H-9 während der Markierungsexperimente zeitlich verfolgt. Abbildung 1.38 zeigt Ausschnitte der ^1H NMR-Spektren der Reaktionsgemische beider Experimente. Dargestellt sind die Signale von H-11 und H-9 des Alkins, aus deren zeitlich konstanten Integralverhältnissen hervorgeht, dass kein H/D-Austausch unter den Reaktionsbedingungen erfolgt.

Das strukturell ähnliche GROTJAHN-System, dessen Katalysator **5** zwei ambifunktionelle Liganden besitzt,²² wurde bereits in der GROTJAHN-Arbeitsgruppe untersucht. Die Experimente mit **5** wurden mit 1-Hexin (**63**), bzw. terminal deuteriertem 1-Hexin ((1-D₁)-**63**) in Aceton bei 50 °C und einer Katalysatorbeladung von 5 mol% durchgeführt.⁹⁸ GROTJAHNS Ergebnisse der Isotopeneffekte und Markierungsexperimente sind in Tabelle 1.20 zusammengefasst.

Zusätzlich wurde, analog zu **13**, ein schneller H/D-Austausch der Ru=C=CH₂-Wasserstoffe mit D₂O für den Vinylidenkomplex aus **5** und Acetylen (**64**) festgestellt.

In beiden Experimenten sind die kinetischen Isotopeneffekte im Vergleich zum Ru-ARPYPHOS-Katalysatorsystem ähnlich und zeigen den gleichen Trend. Unterschiede ergeben sich hingegen beim Einbau von Deuterium in das Reaktionsprodukt. Während in α -Position zur Carbonylgruppe (H-2) eine gute Übereinstimmung (0% zu 4.2%, bzw. 100% zu 97.2%) zu erkennen ist, weichen die Werte für die Formylposition (H-1) signifikant voneinander ab. Zwar ist unzweifelhaft eine bevorzugte Integration aus dem Nukleophil abzuleiten, jedoch in geringeren Maße als bei WAKATSUKIS oder dem Ru-ARPYPHOS-Katalysatorsystem. Dies ist jedoch wohl kaum auf mechanistische Unterschiede der Katalysatorsysteme, sondern auf die unterschiedlichen Nukleophilkonzentrationen zurückzuführen. Bei den zuletzt genannten Katalysatoren wird ein sehr großer Wasserüberschuss verwendet, aus dem ein teil-wässriges Medium resultiert, das die Dissoziation der neutralen Chloridokomplexe (**1**, bzw. **2**) erleichtert.²³ Hingegen ist GROTJAHNS Katalysator ein kationischer Komplex (**5**) mit einem schwach koordinierenden Gegenion (OTf), der zur Dissoziation kein wässriges Medium benötigt. Die Katalyse verwendet lediglich fünf Äquivalente Wasser bezo-

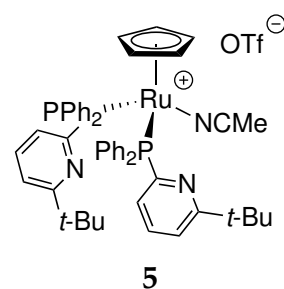
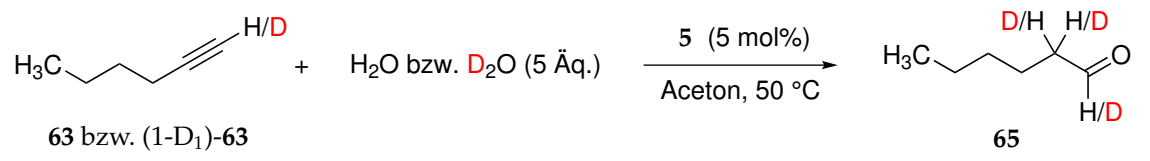
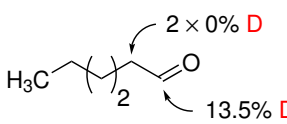
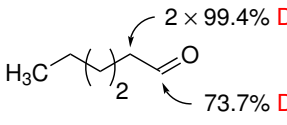
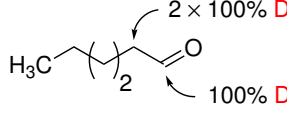


Abbildung 1.39: GROTJAHNS Katalysator **5**.²²

Tabelle 1.20: Deuteriumeinbau und kinetische Isotopeneffekte für das GROTJAHN-System.⁹⁸

Substrat	Nukleophil	Einbau	TOF [s ⁻¹]	KIE
	H ₂ O bzw. D ₂ O (5 Äq.)			
R-C≡C-H	H ₂ O		2.42·10 ⁻³ ^a	
R-C≡C-D	H ₂ O		2.18·10 ⁻³ ^b	1.11
R-C≡C-H	D ₂ O		1.28·10 ⁻³ ^c	1.88
R-C≡C-D	D ₂ O		1.18·10 ⁻³ ^d	2.04

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.5 M; [CpRu(*t*-Bu-PyPPh₂)(MeCN)₂]OTf: 0.025 M, 0.05 Äquivalente; H₂O/D₂O: 2.5 M, 5 Äquivalente; Solvens: Aceton. ^aOriginalwert: 8.70 h⁻¹; ^bOriginalwert: 7.84 h⁻¹; ^cOriginalwert: 4.62 h⁻¹; ^dOriginalwert: 4.26 h⁻¹.

gen auf das Alkin. Die berechneten Wasserkonzentrationen betragen 2.5 mol/L bei der Katalyse mit GROTJAHNS Komplex 5 in Aceton mit 5 Äquivalenten Wasser (Alkin = 0.50 mol/L), 12.6 mol/L (Alkin = 0.12 mol/L) in dem *i*-PrOH-H₂O (10:3) Medium von WAKATSUKI, sowie 10.7 mol/L (Alkin = 0.20 mol/L) in den Ru-ARPYPHOS Katalysen in Aceton-H₂O (4:1). Aufgrund der geringeren Verfügbarkeit von Wasser in Grotjahns System ist somit ist ein höherer Deuteriumeinbau bei geringerer H₂O-Konzentration und ein höherer Wasserstoffeinbau bei geringerer D₂O-Konzentration sehr plausibel.

1.3.5 Untersuchung des HERZON-Systems

Bei dem Katalysatorsystem von HERZON handelt es sich ebenfalls um ein *in situ*-System, bei dem die katalytisch aktive Spezies aus dem Trisacetonitrilkomplex $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (**11**) und äquimolaren Mengen des Bipyridinliganden **10** gebildet wird.²⁴ Die Hydratisierungen werden typischerweise in NMP–Wasser-Gemischen (4:1) bei 25 °C durchgeführt, wobei aliphatische Alkine wie Substrat **15** Reaktionszeiten von 24 Stunden benötigen.²⁴

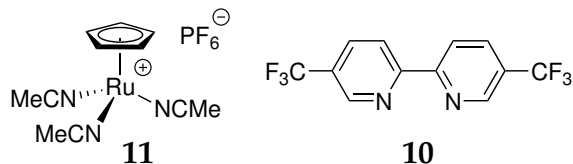
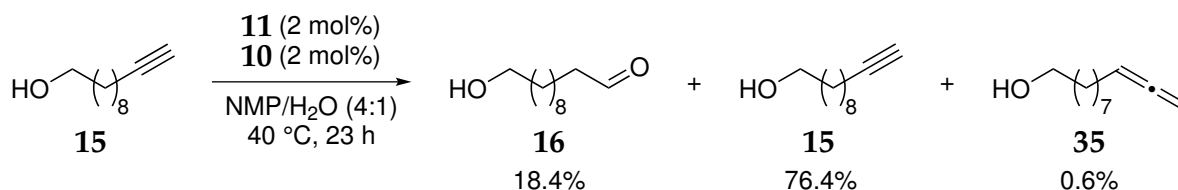


Abbildung 1.40: Präkatalysator (**11**) und Ligand (**10**) des HERZON-Systems.

1.3.5.1 Untersuchung der Alkinhydratisierung mit $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ – $(\text{CF}_3)_2$ -Bipyridin

Bei einem Vorversuch mit Alkin **15** als Substrat und einer Katalysatorbeladung von 2 mol% in NMP–Wasser (4:1 (v/v)) bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C (Schema 1.30) konnte kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden.



Schema 1.30: Vorversuch zur Hydratisierung von Alkin **15** mit je 2 mol% **11** und **10** bei 40 °C.

Nach einer Reaktionszeit von 23 Stunden wurden im Reaktionsgemisch lediglich 18 mol% des Aldehyds **16** und 76 mol% des unreaktierten Alkins **15** sowie 0.6 mol% des Allenols **35** beobachtet. Das Umsatzdiagramm der Reaktion (Abbildung 1.41) zeigte bereits bei niedrigem Umsatz keine Linearität, sondern eine Abnahme der Steigung mit fortschreitender Reaktionszeit. Dieser Sachverhalt lässt eine Katalysatordeaktivierung während der Reaktion vermuten.

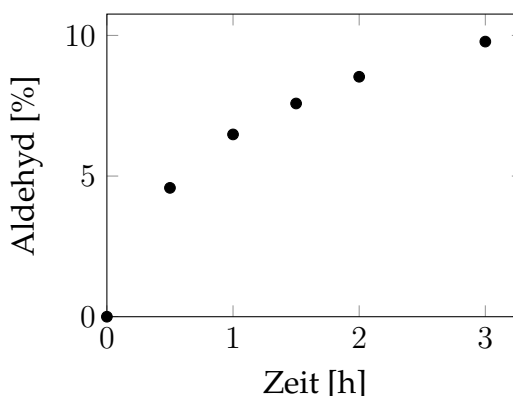
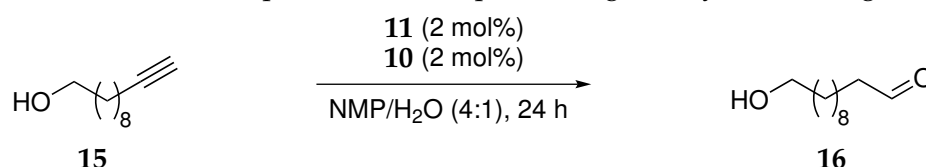


Abbildung 1.41: Umsatzdiagramm des Vorversuchs.

Es wurde eine Reihe von Experimenten zur Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt, bei denen der Einfluss verschiedener Faktoren, wie z.B. die Reinigung des Lösungsmittels und Substrats, oder die Zugabe von Additiven wie Camphersulfonsäure (**66**) oder Phenylphosphonsäure (**67**), untersucht wurde. Tabelle 1.21 zeigt eine Übersicht der Experimente und deren Ergebnisse.

Tabelle 1.21: Übersicht der Experimente zur Optimierung der Hydratisierung mit **11** und **10**.



Eintrag	Alkin (dest.)	NMP ^a (dest.)	Additiv	T [°C]	Aldehyd [%]
1	15 (-)	Grüssing (+)	-	40	8
2	15 (+)	Grüssing (+)	-	40	15
3	15 (-)	Fisher (-)	-	40	25
4	15 (+)	Fisher (-)	-	40	40
5	15 (+)	Acros ^b (-)	-	40	26
6	15 (+)	Acros ^b (-)	CSA (0.2 Äq)	40	34
7	15 (+)	Fisher (-)	CSA (0.2 Äq)	40	86
8 ^c	15 (+)	Fisher (-)	CSA (0.2 Äq)	40	79
9 ^d	15 (+)	Fisher (-)	CSA (0.2 Äq)	40	84
10	15 (+)	Fisher (H ⁺ ,+)	PhPO ₃ H ₂ (1.0 Äq)	40	44
11	15 (+)	Fisher (H ⁺ ,+)	-	40	29
12	15 (+)	Fisher (H ⁺ ,+)	CSA (1.0 Äq)	40	84
13	15 (+)	Fisher (H ⁺ ,+)	-	RT	12
14 ^e	15 (+)	Fisher (H ⁺ ,+)	-	RT	94
15 ^f	15 (+)	Fisher (H ⁺ ,+)	CSA (0.2 Äq)	RT	23

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.20 M; [CpRu(MeCN)₃]PF₆: 10.4 μmol, 0.02 Äquivalente, 4.00·10⁻³ M; (CF₃)₂-Bipy: 10.3 μmol, 0.02 Äquivalente, 3.96·10⁻³ M; Solvens: NMP-H₂O (2.0:0.5 mL). Legende: dest. = destilliert. (-): kommerzielle Qualität, keine Reinigung vor Verwendung. (+): durch Destillation gereinigt. (H⁺,+): 1h über stark saurem Kationentauscher gerührt, filtriert, destilliert. ^aNMP und H₂O wurden vor Zugabe 30 min durch Einleitung von Argon entgast. ^bvom Hersteller deklariert als „extra dry“, <50 ppm H₂O, über Molekularsieb 4 Å. ^c70 min Präkomplexierung bei RT. ^dmit [CpRu(C₁₀H₈)]PF₆ (**6**) als Precursor. Dreistündige Präkomplexierung bei 60 °C. ^ehöhere Beladung: 5 mol% [CpRu(MeCN)₃]PF₆ (**11**), 5 mol% Ligand **10**. ^fweniger exakter Luftausschluss, keine Konditionierung der Lösungsmittelspritze.

Generell lässt sich ein Einfluss durch die Reinheit des Substrats erkennen. Mit destilliertem Alkin wurden durchweg bessere Ergebnisse erzielt, als mit Substrat kommerzieller Qualität (Einträge 1–4). Demnach scheinen hierin Verunreinigungen vorzuliegen, die einen inhibierenden Effekt auf die Reaktion ausüben. Ähnlich verhält es sich mit dem Lösungsmittel. NMP verschiedener Anbieter und Spezifikationen wur-

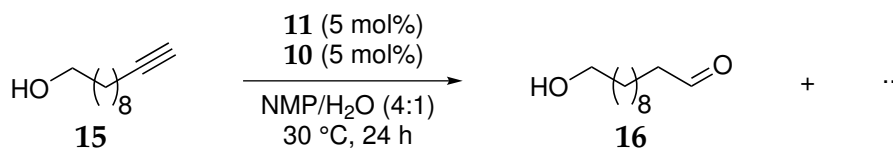
de getestet (Einträge 2,4 und 5), wobei ohne vorherige Reinigung unter ansonsten identischen Bedingungen mit NMP von Fisher Scientific noch die besten Ergebnisse erzielt wurden. Durch Zusatz von Säureadditiven, bevorzugt mit Camphersulfonsäure (**66**), wurde eine deutliche Verbesserung erzielt. Dies lässt darauf schließen, dass basische Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel, wie beispielsweise Methylamin, bei der Katalysatordeaktivierung eine Rolle spielen. Um flüchtige basische Verunreinigungen zu entfernen wurde NMP über stark saurem Kationentauscher gerührt, filtriert und anschließend destilliert (Einträge 10–15). Jedoch wurden bei zusätzlicher Verwendung von Säureadditiven bessere Ergebnisse erhalten (Einträge 10,12). Auch durch längere Präkomplexierung (Eintrag 8) oder Einsatz eines anderen Metallvorläufers (Eintrag 9) konnte kein vollständiger Umsatz erreicht werden. Um die Originalbedingungen so wenig zu verändern wie möglich, wurde schließlich die Katalysatorbeladung auf 5 mol% erhöht und auf Additive verzichtet, wodurch ein nahezu vollständiger Umsatz des Alkins bei einem Aldehydanteil von 94% erzielt wurde.

Für die kinetischen Untersuchungen des Systems wurde die Reaktionstemperatur von den in der Literatur²⁴ üblichen 25 °C auf 30 °C erhöht, um einen dauerhaft konstanten Wert gewährleisten zu können, da es bei Reaktionen bei 25 °C zu einem Temperaturanstieg durch den Wärmeeintrag des Magnetührers kam. Auch wenn HERZON *et al.* bei der Verwendung von **11** keine Präkomplexierung durchgeführt haben, wurde die Lösung aus Metallvorläufer, Ligand und internem Standard vor Zugabe des Alkins 15–20 Minuten in einem auf 30 °C vorgewärmten Metallblock gerührt, um die Einhaltung der Zieltemperatur bei Reaktionsbeginn sicherzustellen.

Tabelle 1.22 zeigt einen Überblick über die drei unter identischen Bedingungen durchgeführten Kinetiken mit Substrat **15** und H₂O als Nukleophil sowie die Zusammensetzung der Reaktionsgemische nach Reaktionszeiten von 24 Stunden.

Bei allen drei Experimenten konnte ein vollständiger Umsatz des eingesetzten Alkins **15** bei Produktanteilen von ≥ 91 mol% **16** festgestellt werden. Als Nebenprodukt der Reaktion wurden geringe Mengen 1-Decanol (**20**, 0.6–1.3 mol%) beobachtet, die möglicherweise aus einer partiellen Katalysatordeaktivierung resultieren. Das Allenol **35**, das als Verunreinigung (0.8 mol%) im Substrat enthalten ist, lag nach 24 Stunden in den Reaktionsgemischen nur noch in Spuren vor.

Zwei der drei bestimmten Turnoverfrequenzen (Einträge 1 und 3) lagen dicht beieinander, während die dritte (Eintrag 2) etwas niedriger war, was möglicherweise durch Eindringen von Sauerstoff in die unter Schutzgas durchgeführte Reaktion er-

Tabelle 1.22: Hydratisierung von Substrat **15** mit je 5 mol% **11** und Ligand **10**.

Eintrag	15 [%]	16 [%]	20 [%]	35 ^a [%]	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF _H [s ⁻¹]
1	<0.3	91.6	0.7	<0.3	$1.21 \cdot 10^{-5}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$
2	<0.3	90.7	0.6	<0.3	$9.88 \cdot 10^{-6}$	$9.88 \cdot 10^{-4}$
3	<0.3	96.6	1.3	<0.3	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$
Mittelwert:					$1.12 \cdot 10^{-5}$ $\pm 1.15 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1.15 \cdot 10^{-4}$

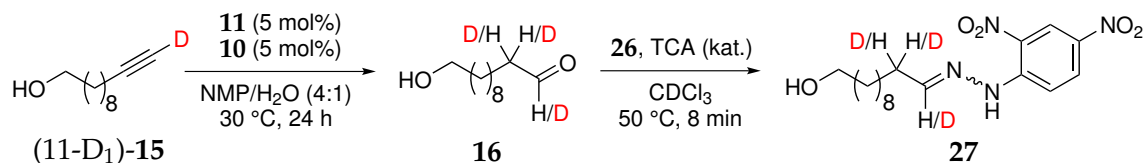
Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.2 M; [CpRu(MeCN)₃]PF₆: 26.0 μmol, 0.05 Äquivalente; CF₃-Bipy: 26.0 μmol, 0.05 Äquivalente; Solvens: NMP–H₂O (2.0 : 0.5 mL); NMP: über Camphersulfonsäure (1 g/50 mL) destilliert; H₂O: 27.7 mmol, 53.5 Äquivalente; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**), 1: 205 μmol, 2: 241 μmol, 3: 190 μmol. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **28** bestimmt. ^aDas Allenol (**35**) ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten.

klärt werden könnte. Als Mittelwert der drei Ansätze ergibt sich eine Turnoverfrequenz von TOF_H = $1.12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

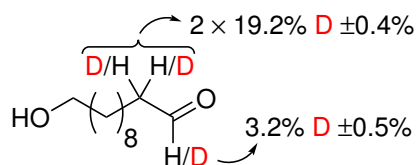
1.3.5.2 Deuteriumeinbau und kinetische Isotopeneffekte

Die katalytische Hydratisierung des deuterierten Substrats (11-D₁)-**15** mit H₂O wurde unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die NMR-spektroskopische Quantifizierung des Aldehyds **16** erfolgte als Hydrazone **27** nach *in situ*-Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**26**). In Tabelle 1.23 sind die Resultate hinsichtlich des Deuteriumeinbaus und der kinetischen Parameter von drei unabhängigen Experimenten dargestellt.

Bei jeder Wiederholung des Experiments wurden sehr einheitliche Ergebnisse erhalten. Die zeitliche Verfolgung des Deuteriumeinbaus zeigte von Reaktionsbeginn einen stark bevorzugten Einbau von Wasserstoff in der Formylposition (H-1) des Aldehyds. Nach 24 Stunden wurden lediglich 2.6–3.5% Deuterium in dieser Position gefunden. Der im Reaktionsverlauf vermeintlich abnehmende Deuteriumanteil resultiert aus Unebenheiten der Basislinie des NMR-Spektrums, die bei der Integration sehr kleiner Signale einen größeren Effekt haben und zur Überschätzung des Deu-

Tabelle 1.23: Kinetik und Deuteriumeinbau der Hydratisierung von (11-D₁)-15 mit H₂O und je 5 mol% 11 und Ligand 10.

Zeit [min]	16 [%] ^a	H-1 [%D] ^b	H-2 [%D] ^c	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF _D [s ⁻¹]	TOF _H /TOF _D ^d
15	2.8	16.6	2 × 25.1			
30	4.9	11.0	2 × 21.0			
45	7.0	8.9	2 × 21.2			
60	9.0	7.9	2 × 20.6			
75	11.0	7.1	2 × 20.8			
1440	88.2	3.5	2 × 19.2	4.50·10 ⁻⁶	4.54·10 ⁻⁴	2.47
20	3.5	14.8	2 × 23.3			
40	6.3	9.7	2 × 21.0			
60	9.3	8.5	2 × 21.5			
80	11.8	6.7	2 × 20.5			
100	14.5	7.1	2 × 20.8			
1440	93.3	2.6	2 × 18.8	4.56·10 ⁻⁶	4.59·10 ⁻⁴	2.44
15	2.6	15.3	2 × 23.2			
30	4.9	10.4	2 × 22.6			
45	7.2	9.6	2 × 21.7			
60	9.2	8.3	2 × 20.7			
75	11.2	7.7	2 × 21.1			
1440	92.5	3.4	2 × 19.5	4.83·10 ⁻⁶	4.87·10 ⁻⁴	2.30
D-Einbau nach 24 h: Mittelwert:				4.63·10 ⁻⁶	4.67·10 ⁻⁴	2.40 ± 0.09
				±1.76·10 ⁻⁷	±1.78·10 ⁻⁵	



Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.2 M; [CpRu(MeCN)₃]PF₆: 25.8 μmol, 0.05 Äquivalente; CF₃-Bipy: 25.7 μmol, 0.05 Äquivalente; Solvens: NMP-H₂O (2.0:0.5 mL); NMP: über Camphersulfonsäure (1 g/50 mL) destilliert, Wassergehalt: 412 ppm ± 0.09 Äq. H₂O bezogen auf das Alkin; H₂O: 27.7 mmol, 53.5 Äquivalente; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (28), 1: 187 μmol, 2: 187 μmol, 3: 179 μmol. TCA = Trichloressigsäure. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem 15 angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard 28 bestimmt. ^aBestimmt nach *in situ*-Derivatisierung als Dinitrophenylhydrazon 27 durch Integration von H-6 gegen den internen Standard 28. ^bBerechnet gemäß %D = [1 - (f(Aldehyd H-1)/(f(Hydrazon H-6))] · 100%. ^cBerechnet gemäß %D = [1 - ½(f(Aldehyd H-2)/(f(Hydrazon H-6))] · 100%. ^dRelativ zum Mittelwert von TOF_H = 1.12·10⁻³ mol·L⁻¹·s⁻¹.

teriumgehalts führen. Von einem nachträglichen H/D-Austausch im Produkt ist somit nicht auszugehen. In α -Position zur Carbonylgruppe des Aldehyds (H-2) wurde während des gesamten Reaktionsverlaufs ein Anteil von $2 \times 20\text{--}25\%$ Deuterium beobachtet. Dieser Wert ist im Vergleich zu den anderen Katalysatorsystemen deutlich höher, für die Werte von $\leq 5\%$ D erhalten wurden.

Die bestimmten Anfangsgeschwindigkeiten der drei Reaktionen liegen dicht beieinander, sodass sich für die Turnoverfrequenz ein Mittelwert von $\text{TOF}_D = 4.67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Im Verhältnis zur Reaktion mit nicht-deutertem Substrat ($\text{TOF}_H = 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) wird somit ein normaler kinetischer Isotopeneffekt von $\text{KIE} = \text{TOF}_H / \text{TOF}_D = 2.40 \pm 0.09$ erhalten, der den höchsten Wert aller verglichenen Katalysatorsysteme darstellt.

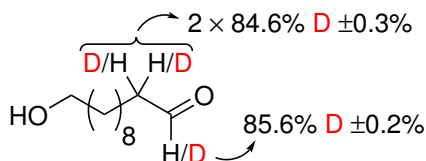
Bei der Hydratisierung mit umgekehrter Anordnung der Isotopenmarkierung (Alkin **15**, D_2O) wurde hinsichtlich der Reaktionskinetik bei Wiederholungen des Versuchs eine gewisse Streuung der Messpunkte beobachtet. Die Ergebnisse drei unabhängiger identischer Experimente sind in Tabelle 1.24 zusammengefasst.

Tabelle 1.24: Kinetik und Deuteriumeinbau der Hydratisierung von **15** mit D_2O und je 5 mol% **11** und Ligand **10**.

Zeit [min]	16 [%] ^a	H-1 [%D] ^b	H-2 [%D] ^c	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	$\text{TOF}_{\text{D}_2\text{O}}$ [s ⁻¹]	$\text{TOF}_H / \text{TOF}_{\text{D}_2\text{O}}$ ^d
15	5.8	84.3	2×76.0			
30	10.2	85.8	2×80.8			
45	14.4	86.1	2×81.8			
60	18.1	86.8	2×83.4			
75	21.4	86.8	2×84.0			
1440	96.7	85.3	2×84.3	$8.65 \cdot 10^{-6}$	$8.65 \cdot 10^{-4}$	1.29
15	7.7	83.4	2×75.7			
30	13.8	84.0	2×80.3			
45	19.5	85.9	2×82.1			
60	24.4	85.9	2×82.9			
75	29.2	86.2	2×83.6			
1440	95.5	85.7	2×84.8	$1.19 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$	0.94

15	5.3	82.0	2×74.3			
30	9.6	84.8	2×79.4			
45	13.6	85.5	2×80.8			
60	17.2	85.9	2×82.2			
75	20.6	86.1	2×82.7			
1440	94.3	85.7	2×84.6	$8.28 \cdot 10^{-6}$	$8.28 \cdot 10^{-4}$	1.35

D-Einbau nach 24 h: Mittelwert: $9.61 \cdot 10^{-6}$ $9.61 \cdot 10^{-4}$ 1.19 ± 0.22
 $\pm 1.99 \cdot 10^{-6}$ $\pm 1.99 \cdot 10^{-4}$



Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.2 M; $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$: 26.0 μmol , 0.05 Äquivalente; CF_3 -Bipy: 26.0 μmol , 0.05 Äquivalente; Solvens: NMP- D_2O (2.0:0.5 mL); NMP: über Camphersulfonsäure (1 g/50 mL) destilliert, Wassergehalt: 412 ppm $\hat{=}$ 0.09 Äq. H_2O bezogen auf das Alkin; D_2O : 27.6 mmol, 53.5 Äquivalente; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**), 1: 189 μmol , 2: 188 μmol , 3: 184 μmol . TCA = Trichloressigsäure. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **28** bestimmt. ^aBestimmt nach *in situ*-Derivatisierung als Dinitrophenylhydrazon **27** durch Integration von H-6 gegen den internen Standard **28**. ^bBerechnet gemäß $\%D = [1 - (\int(\text{Aldehyd H-1})/(\int(\text{Hydrazon H-6})) \cdot 100\%$. ^cBerechnet gemäß $\%D = [1 - \frac{1}{2}(\int(\text{Aldehyd H-2})/(\int(\text{Hydrazon H-6})) \cdot 100\%$. ^dRelativ zum Mittelwert von $\text{TOF}_\text{H} = 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Während die Anfangsgeschwindigkeiten bzw. Turnoverfrequenzen von zwei Ansätzen (Experiment 1 und 3) gut miteinander korrelieren, zeigte sich im zweiten Experiment ein Ausreißer in Richtung höherer Aktivität, was nicht sinnvoll über einen Kontaminationseffekt begründet werden kann. Trotz der Streuung lässt sich jedoch eine Tendenz ableiten. Im Mittel wurde eine Turnoverfrequenz von $\text{TOF}_{\text{D}_2\text{O}} = 9.61 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt, woraus sich relativ zu $\text{TOF}_\text{H} = 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ein moderater normaler kinetischer Isotopeneffekt von $\text{KIE} = \text{TOF}_\text{H}/\text{TOF}_{\text{D}_2\text{O}} = 1.19 \pm 0.22$ ergibt, der etwas kleiner ist als bei den anderen untersuchten Katalysatorsystemen.

Unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei allen drei Ansätzen ein identischer Einbau von Deuterium bei H-1 und H-2 des Aldehyds beobachtet. Bei H-1 lagen die Werte im gesamten Reaktionsverlauf zwischen 82 und 87%, bei H-2 wurden zu Beginn rund $2 \times 75\%$ und später etwa $2 \times 85\%$ Deuterium gefunden, was den geringsten Wert aller verglichenen Systeme darstellt.

Der Wassergehalt des bei der Reaktion verwendeten NMPs betrug 412 ppm, was bei

einem Volumen von 2.0 mL 0.09 Äquivalenten H_2O bezogen auf das Substrat entspricht. Da gleichzeitig 54 Äquivalente D_2O eingesetzt wurden ist nicht davon auszugehen, dass durch das im NMP enthaltene Wasser eine Verfälschung der Messergebnisse stattgefunden hat.

Die Markierungsexperimente haben gezeigt, dass in beiden relevanten Positionen des Aldehyds bevorzugt Deuterium bzw. Wasserstoff aus dem Cosolvens und Nukleophil Wasser eingebaut wird, obgleich sich in α -Position zur Carbonylgruppe (H-2) hinsichtlich der prozentualen Anteile deutliche Unterschiede zu den restlichen untersuchten Systemen zeigen. Ein H/D-Austausch des Alkinwasserstoffs H-11 mit dem Lösungsmittel wurde bei beiden Markierungsexperimenten, wie bereits bei den anderen Katalysatorsystemen zuvor, nicht beobachtet. In Abbildung 1.42 sind Ausschnitte der ^1H NMR-Spektren der Reaktionsgemische dargestellt und zeigen die Signale der Alkinwasserstoffe H-11 und H-9 im Reaktionsverlauf.

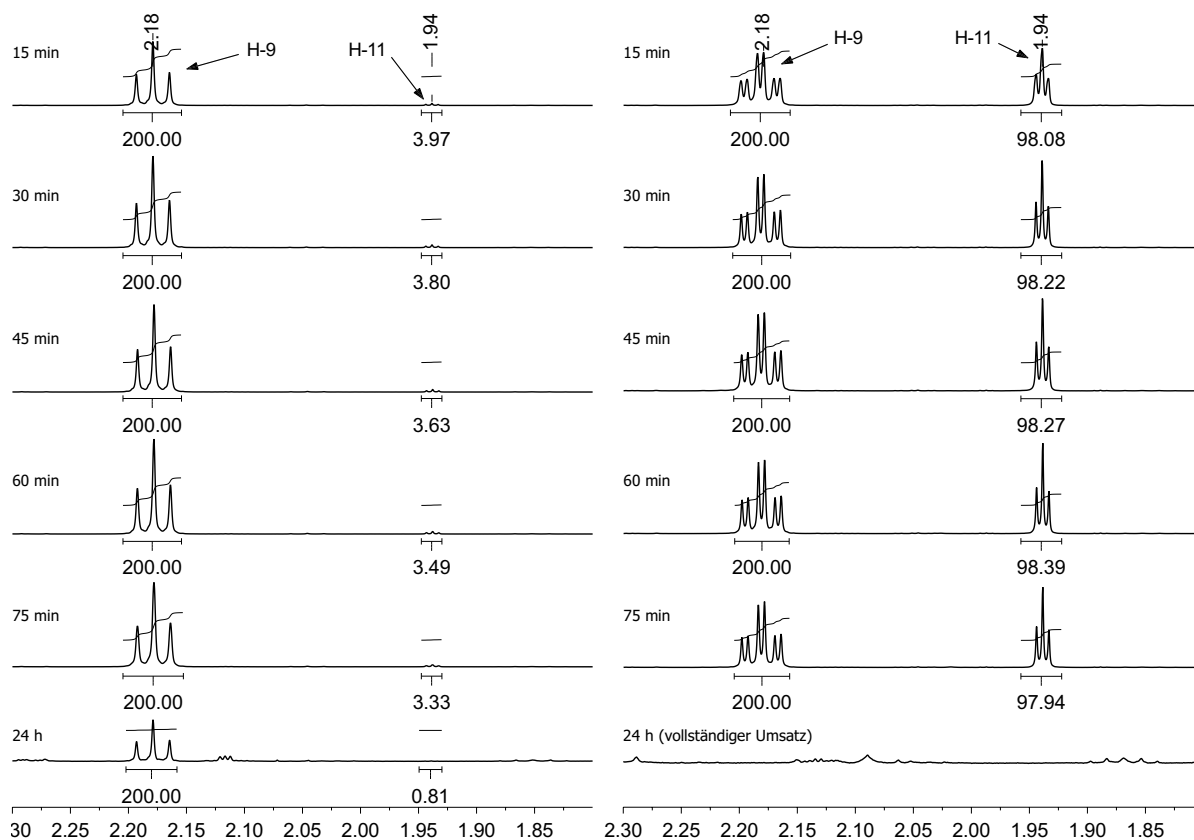
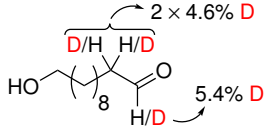
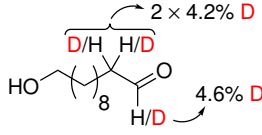
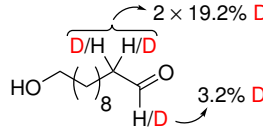
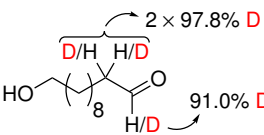
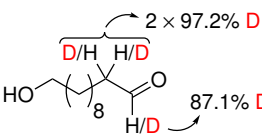
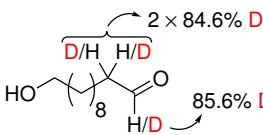


Abbildung 1.42: Ausschnitte der ^1H -NMR Spektren der Reaktionsgemische der Hydratisierung von $(11\text{-D}_1)\text{-15}$ mit H_2O (links) und der Hydratisierung von 15 mit D_2O (rechts) mit $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6\text{-(CF}_3)_2\text{-Bipyridin}$ als Katalysator. Gezeigt sind die Signale der Alkinwasserstoffe H-11 und H-9. Die Integrale der Alkinwasserstoffe H-9 sind auf einen Wert von 200.00 gesetzt.

1.3.6 Diskussion und Vergleich der Katalysatorsysteme

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen und Deuterium-Markierungsexperimente der katalytischen Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol (**15**) mit den evaluierten Katalysatorsystemen sind in Tabelle 1.25 gegenübergestellt und legen einen mechanistischen Verlauf über eine Ru(II)-Vinylidenspezies für alle untersuchten Systeme nahe.

Tabelle 1.25: Überblick über kinetische Daten und Deuteriumeinbau nach 24 Stunden für die untersuchten Katalysatorsysteme.

Katalysatorsystem	WAKATSUKI	Ru-ARPYPHOS	HERZON ^a
Ru-Komplex	CpRuCl(dppm)	CpRuCl(PPh ₃) ₂	[CpRu(MeCN) ₃]PF ₆
Ligand	-	ISIPHOS	5,5'-(CF ₃) ₂ -Bipyridin
Medium	<i>i</i> -PrOH–H ₂ O (10:3)	Aceton–H ₂ O (4:1)	NMP–H ₂ O (4:1)
Beladung	4 mol%	2 mol%	5 mol%
Temperatur	80 °C	30 °C	30 °C
<i>c</i> (Alkin)	0.12 M	0.20 M	0.20 M
H ₂ O	107 Äq.	53.5 Äq.	53.5 Äq.
<i>c</i> (ROH)	22.4 M	10.7 M	10.7 M
<hr/>			
R–C≡C–H			
+ H ₂ O	TOF _H = 1.16·10 ⁻³ s ⁻¹	TOF _H = 1.65·10 ⁻³ s ⁻¹	TOF _H = 1.12·10 ⁻³ s ⁻¹
	TOF _D = 1.33·10 ⁻³ s ⁻¹	TOF _D = 1.60·10 ⁻³ s ⁻¹	TOF _D = 4.67·10 ⁻⁴ s ⁻¹
R–C≡C–D			
+ H ₂ O	TOF _H /TOF _D = 0.87	TOF _H /TOF _D = 1.03	TOF _H /TOF _D = 2.40
	TOF _{D₂O} = 8.95·10 ⁻⁴ s ⁻¹	TOF _{D₂O} = 1.01·10 ⁻³ s ⁻¹	TOF _{D₂O} = 9.61·10 ⁻⁴ s ⁻¹
R–C≡C–H			
+ D ₂ O	TOF _H /TOF _{D₂O} = 1.30	TOF _H /TOF _{D₂O} = 1.63	TOF _H /TOF _{D₂O} = 1.19

^aDie Werte der Turnoverfrequenzen und des Deuteriumeinbaus stellen Mittelwerte von drei unabhängigen Experimenten dar.

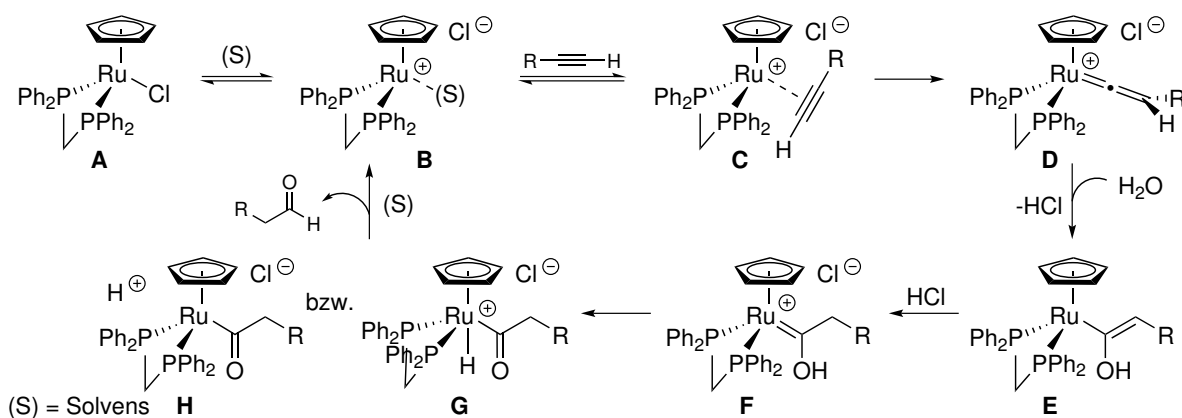
Die Deuterium-Markierungsexperimente haben für das CpRuCl(dppm)-Katalysatorsystem gezeigt, dass in beiden mechanistisch relevanten Positionen (H-1 und H-2) des Aldehyds fast ausschließlich Wasserstoff bzw. Deuterium aus dem Cosolvens

und Nukleophil Wasser eingebaut wird (vgl. Abschnitt 1.3.3.4). Dies widerspricht den Beobachtungen von WAKATSUKI *et al.*, dass der terminale Alkinwasserstoff beinahe vollständig in H-1 des Hydratisierungsprodukts übergeht,²⁶ was ein zentrales Argument für die Formulierung des vom Standard-Vinylidenmechanismus abweichenden, alternativen Mechanismus darstellte.

Für den Ru(II)-Vinylidenkomplex **13** konnte eine katalytische Aktivität nachgewiesen werden, da 10-Undecin-1-ol (**15**) in wässrigem *iso*-Propanol in Gegenwart von 4 mol% des Komplexes **13** in 11-Hydroxyundecanal (**16**) umgewandelt wurde. Die Turnoverfrequenz der Reaktion in Gegenwart von einem Katalysatoräquivalent eines Chlorid-Salzes ($\text{TOF} = 1.14 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) (vgl. Abschnitt 1.3.3.5) war innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit der Hydratisierung unter Verwendung von $\text{CpRuCl}(\text{dppm})$ (**1**) als Katalysator ($\text{TOF} = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Diese zentralen Experimente widersprechen einem alternativen mechanistischen Ablauf deutlich und sprechen für eine Ru(II)-Vinylidenspezies als Schlüsselintermediat des Katalysezyklus. Durch die Beteiligung einer Vinylidenspezies kann auch erklärt werden, dass bei den Isotopen-Markierungsexperimenten neben H-1 auch bei H-2 des Aldehyds fast exklusiv Wasserstoff bzw. Deuterium aus dem Lösungsmittel eingebaut wird, da ein schneller H/D-Austausch des Vinylidenwasserstoffs von Komplex **13** mit D_2O beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 1.3.3.5).

Der Vinylidenmechanismus am Beispiel des $\text{CpRuCl}(\text{dppm})$ -Katalysatorsystems ist in Schema 1.31 dargestellt.



Schema 1.31: Vinylidenmechanismus am Beispiel des $\text{CpRuCl}(\text{dppm})$ -Katalysatorsystems.

Da im Verlauf der Markierungsexperimente mit $\text{CpRuCl}(\text{dppm})$ kein Austausch des markierten bzw. nicht markierten Alkinwasserstoffs H-11 mit dem Lösungsmittel

festgestellt wurde, ist davon auszugehen, dass die Umlagerung zum Vinylidenintermediat ($\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D}$) irreversibel ist. Die quantitative Bildung des Vinylidenkomplexes **13** aus einem Gemisch der Solventokomplexe $[\text{CpRu}(\text{CD}_3\text{OD})(\text{dppm})]\text{PF}_6$ und $[\text{CpRu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dppm})]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 3–4 Äquivalenten Phenylacetylen innerhalb von 10 Minuten bei Raumtemperatur⁹⁹ stützt diese Vermutung und spricht zudem dafür, dass die Energiebarrieren sehr klein sind.

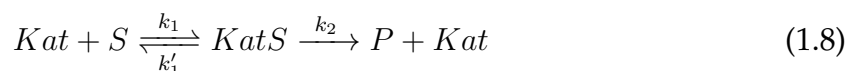
Da bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion des Vinylidenkomplexes **13** mit einem Überschuss Wasser (in (D_6) -Aceton) kein Intermediat beobachtet werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die Wasseraddition zur Hydroxyvinylspezies ($\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E}$) für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist und die Folgeschritte schnell ablaufen. Eine langlebige Vinylidenspezies (*resting state*) steht in gutem Einklang mit einem nahezu vollständigen H/D-Austausch im Zuge der Isotopenmarkierungsexperimente.

Der bei der Hydratisierung von unmarkiertem Substrat **15** mit D_2O gemessene, kleine kinetische Isotopeneffekt ($\text{TOF}_{\text{H}}/\text{TOF}_{\text{D}_2\text{O}} = 1.30$) ist mit der Wasseraddition ($\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E}$) vereinbar, sofern Addition und O–D-Bindungsbruch, z.B. unter Beteiligung von Chlorid, konzertiert verlaufen.

Einzig der beim Experiment mit umgekehrter Anordnung der Isotopenmarkierung beobachtete inverse KIE ($\text{TOF}_{\text{H}}/\text{TOF}_{\text{D}} = 0.87$) lässt sich nicht zufriedenstellend erklären. Inverse kinetische Isotopeneffekte treten auf, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion kein C–D-Bindungsbruch, aber eine Umhybridisierung des C–D-Kohlenstoffatoms mit zunehmendem p-Charakter ($\text{sp} \rightarrow \text{sp}^2$, $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$) stattfindet.⁴³

Da Deuterium vermutlich auf Stufe der Vinylidenspezies (**D**) gegen Wasserstoff ausgetauscht wird und an den folgenden Teilreaktionen ($\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{B}$) nicht mehr beteiligt ist, wären nur die ersten Schritte des Katalysezyklus ($\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{D}$) von Relevanz für den beobachteten Effekt. Die Alkinkoordination an **B**, bei der prinzipiell der sp^2 -Charakter des C–D-Kohlenstoffs zunimmt und kein Bindungsbruch erfolgt, sowie die anschließende Umlagerung zur Vinylidenspezies **D** verlaufen jedoch viel schneller als die darauffolgende Wasseraddition ($\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E}$), weshalb kein Effekt zu erwarten wäre.

Grundsätzlich wäre denkbar, dass die beobachtete Beschleunigung der Reaktion aus einem Gleichgewichts isotopeneffekt eines Vorgleichgewichts zwischen Katalysator (*Kat*), Substrat (*S*) und einem Katalysator-Alkin-Komplex (*KatS*) resultiert (vgl. Gleichung 1.8).



Wird das Gleichgewicht durch die Substitution von Protium gegen Deuterium (weiter) auf die Produktseite verschoben, hätte dies unter *steady-state*-Annahme eine höhere stationäre Konzentration eines Katalysator-D-Alkin-Komplexes zur Folge. Ginge aus diesem das Produkt (*P*) mit gleichem k_2 hervor, wäre eine Beschleunigung der Reaktion zu erwarten. Diese Annahme ist allerdings widersprüchlich zu der Beobachtung, dass sich der Vinylidenkomplex **13** schnell und quantitativ aus den Solventokomplexen bildet,⁹⁹ auch wenn ein Einfluss durch bei Reaktion möglicherweise anwesende Silberverbindungen nicht ausgeschlossen werden kann.

Für das ambifunktionelle Ru-ARPYPHOS-Katalysatorsystem wurden bei den Markierungsexperimenten hinsichtlich des Deuteriumeinbaus im Vergleich zu WAKATSUKIS System annähernd identische Ergebnisse erhalten. Beide Aldehydwasserstoffe (H-1 und H-2) stammen nahezu ausschließlich aus dem Nukleophil und Cosolvens Wasser, was mit einem Vinylidenmechanismus gut vereinbar ist.

Die Verwendung von terminal deuteriertem Substrat hatte im Rahmen der Messgenauigkeit keinen erkennbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, da ein sehr kleiner normaler KIE von $\text{TOF}_H/\text{TOF}_D = 1.03$ beobachtet wurde. Hydratisierungen von 1-Hexin und (1-D₁)-Hexin mit GROTJAHNS Katalysatorsystem zeigen einen vergleichbaren KIE von 1.11.⁹⁸ Die Absenz eines Isotopeneffekts mit markiertem Alkin spricht in Verbindung mit dem sehr geringen Einbau von Deuterium dafür, dass die Bildung des Vinylidenintermediats wie bei WAKATSUKIS Katalysator schnell erfolgt und dieses langlebig ist.

In Abbildung 1.43 sind die Ergebnisse der DFT-Rechnungen von GROTJAHN *et al.* zur Bildung einer Vinylidenspezies (**D**) aus dem ambifunktionellen Modellkomplex **A** mit Acetylen schematisch dargestellt.

Die Vinylidenbildung umfasst die Koordination des Alkins unter Dissoziation von Wasser zum η^2 -Acetylenkomplex (**A**→**B**), eine Deprotonierung durch den ambifunktionellen Liganden (**B**→**C**), wobei eine Alkinylspezies entsteht, aus der durch Reprotonierung am benachbarten Kohlenstoffatom (**C**→**D**) das Vinylidenintermediat hervorgeht.

Ein vergleichbarer Verlauf kann für das Ru-ARPYPHOS-Katalysatorsystem angenommen werden. Die größte Aktivierungsbarriere ($\Delta G = +28.4$ kcal/mol) wird für den ersten Schritt (**A**→**B**) berechnet.²⁵ Es ist aber wahrscheinlich, dass diese überschätzt wird, da einerseits der Schritt rechnerisch schwierig zu modellieren ist und andererseits experimentell eine schnelle Reaktion zur Vinylidenspezies beobachtet wird.^{25,40} Dass selbst bei -40 °C kein Intermediat beobachtet werden kann,⁴⁰ spricht ebenfalls für eine kleine Barriere bei den Umlagerungsschritten (**B**→**D**).

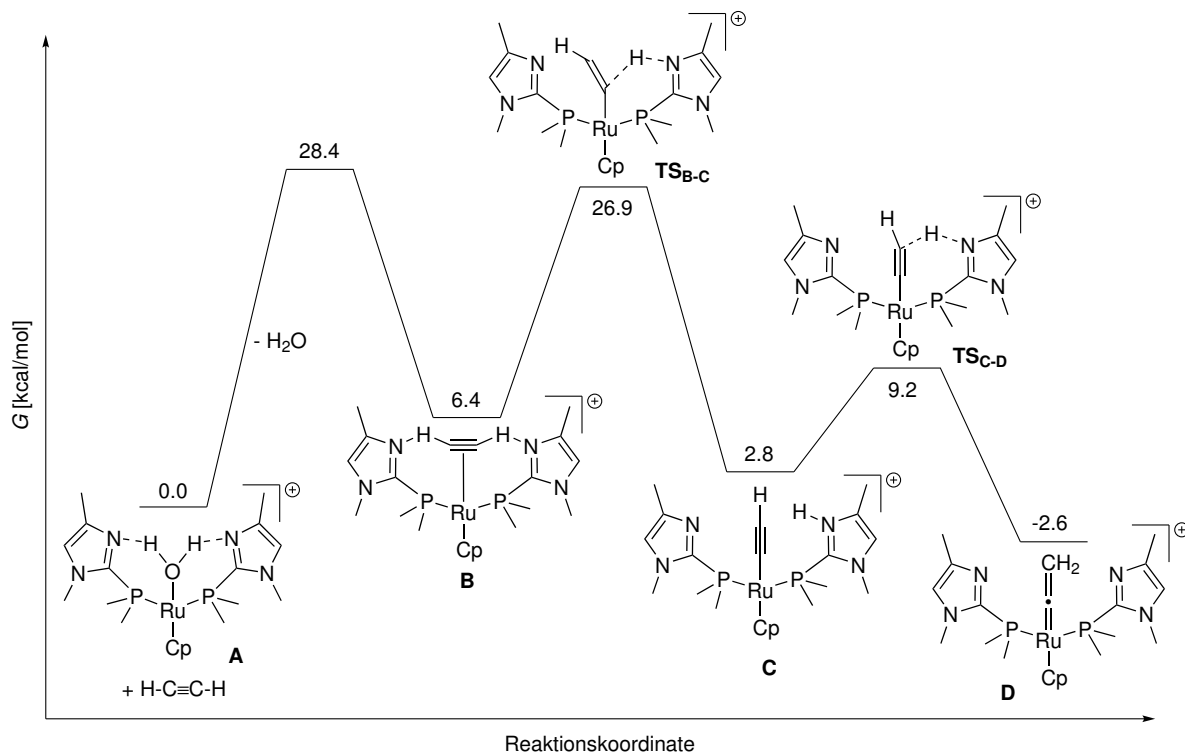


Abbildung 1.43: Energiediagramm der Bildung einer Vinylidenspezies (D) aus dem ambifunktionellen Modellkomplex A mit Acetylen.²⁵ Freie Enthalpien (G) sind in kcal/mol relativ zu $A + H-C\equiv C-H = 0.0$ kcal/mol angegeben.

Die $CpRuCl(PPh_3)_2$ -ISIPHOS-katalysierte Hydratisierung von nicht markiertem Alkin mit D_2O zeigte einen KIE von $TOF_H/TOF_{D_2O} = 1.63$. Der Wert ist geringfügig kleiner als mit GROTJAHNS Katalysatorsystem ($KIE = 1.88$)⁹⁸ und etwas größer als mit WAKATSUKIS Katalysator ($KIE = 1.30$) ist. In den Abbildungen 1.44 und 1.45 sind die Energiediagramme der DFT-Rechnungen von GROTJAHN *et al.* zur Wasseraddition an D zum Hydroxycarbenintermediat F und die Bildung von Acetaldehyd aus F auf Basis des Modellkomplexes A dargestellt.²⁵

Ein kleiner Isotopeneffekt wäre sowohl mit der Wasseraddition zum Hydroxyvinylintermediat ($D \rightarrow E$), als auch mit der Protonolyse einer Acylspezies unter Freisetzung des Aldehyds ($G \rightarrow A$) als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt der Gesamtreaktion vereinbar. Die größte Aktivierungsbarriere ($\Delta G = +22.1$ kcal/mol) wird für die Protonierung von G zu einem Acetaldehydkomplex (H) berechnet.²⁵ Die Barriere der Addition von Wasser an die Vinylidenspezies D ist gemäß den Rechnungen mit $\Delta G = +11.8$ kcal/mol nur etwa halb so groß.

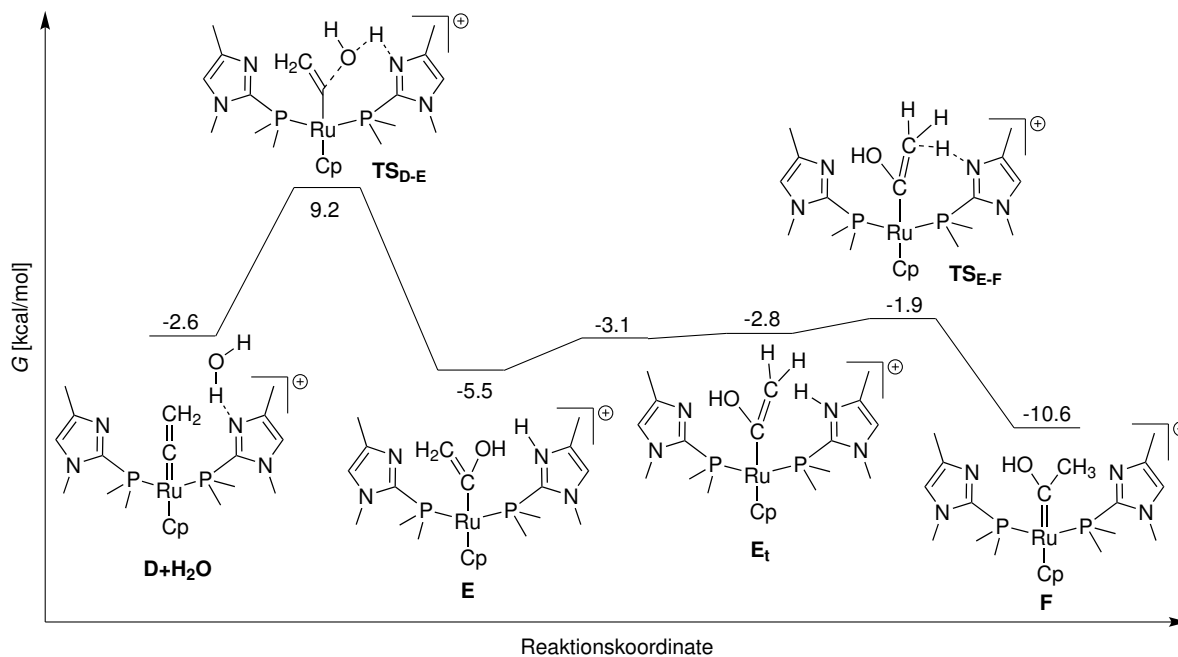


Abbildung 1.44: Energiediagramm der Bildung des Hydroxycarbenkomplexes (F) aus der Vinylidenspezies D und H₂O.²⁵ Freie Enthalpien (G) sind in kcal/mol relativ zu A + H-C≡C-H = 0.0 kcal/mol angegeben.

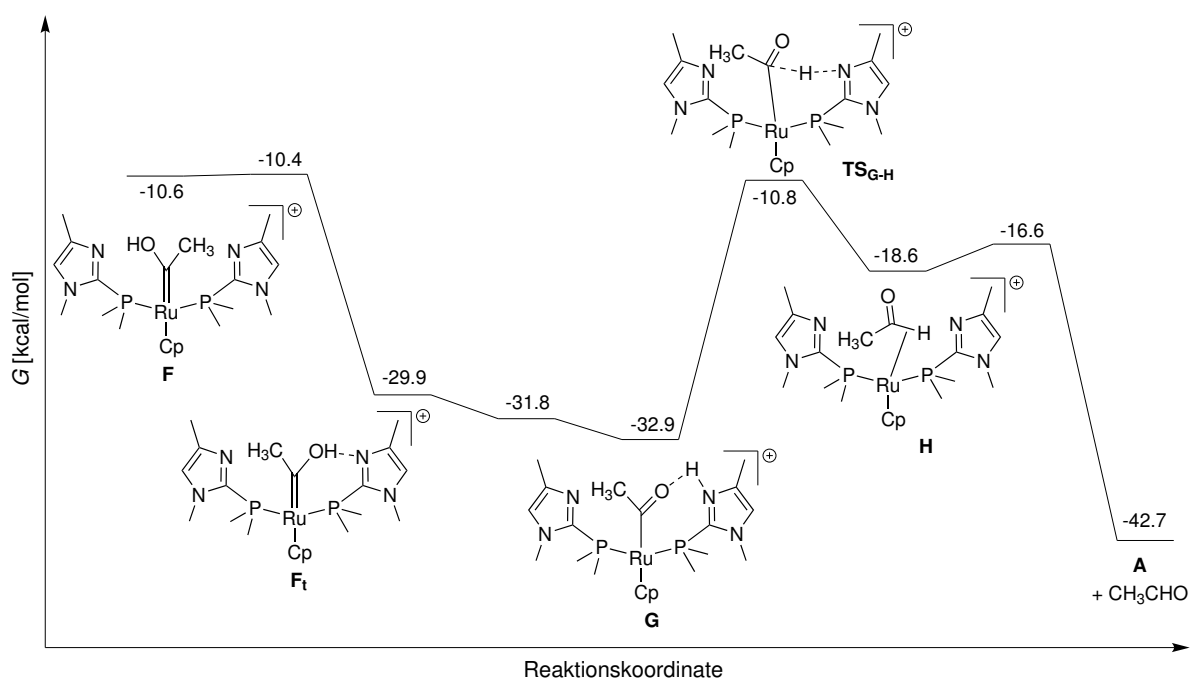


Abbildung 1.45: Energiediagramm der Bildung von Acetaldehyd aus dem Hydroxycarbenkomplex (F).²⁵ Freie Enthalpien (G) sind in kcal/mol relativ zu A + H-C≡C-H = 0.0 kcal/mol angegeben.

GROTJAHN *et al.* stellten bei der Reaktion von $\text{CpRu}(t\text{-Bu-PyPPh}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ mit Acetylen und Wasser bei 0°C die Anreicherung (bis zu 91%) eines Acylkomplexes fest, der oberhalb von 0°C Acetaldehyd freisetzte.⁴⁰ Daraus kann abgeleitet werden, dass die Acylspaltung bei GROTJAHNS Katalysatorsystem den limitierenden Schritt darstellt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit ist eine Übertragbarkeit auf das $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2\text{-ISIPHOS}$ -System wahrscheinlich.

Von allen untersuchten Katalysatorsystemen wurde mit dem HERZON-System, das keine Ambifunktionalität aufweist, bei den Hydratisierungen mit markiertem Alkin der größte KIE ($\text{TOF}_\text{H}/\text{TOF}_\text{D} = 2.40$) erhalten. Gleichzeitig wurde bei H-2 des Aldehyds ein signifikant höherer Deuteriumanteil ($2 \times 19\%$ D) gefunden, während der Einbau bei H-1 (3% D) mit den vorherigen Systemen vergleichbar gering ist.

Diese experimentellen Befunde lassen vermuten, dass die Bildung des Vinylidenintermediats bei HERZONS Bipyridin-System im Gegensatz zu den Katalysatorsystemen mit Phosphanliganden den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Ist die Vinylidenbildung im Vergleich zur nachfolgenden Wasseraddition langsam, so entsteht eine kurzlebige Vinylidenspezies, die schneller weiterreagiert, als dass ein vollständiger H/D-Austausch stattfinden kann.

Untersuchungen der π -Alkin- zu Vinyliden- sowie Vinyliden- zu π -Alkinisomerisierung an Indenylrutheniumbis(phosphin)- und Ruthenium-PNP-Pincerkomplexen haben normale KIEs im Bereich von $k_\text{H}/k_\text{D} = 1\text{--}2$ gezeigt.^{71,100} Der bei der Hydratisierung von (11-D₁)-**15** gemessene KIE ist etwas größer, was ein Effekt des elektronenarmen Bipyridinliganden sein könnte, da das Metallzentrum durch die im Vergleich zu den Phosphinen schlechteren Donoreigenschaften weniger elektronenreich ist.

Bei der Hydratisierung von unmarkiertem Alkin mit D_2O wurden hinsichtlich des Deuteriumeinbaus ähnliche Abweichungen zu den anderen Katalysatorsystemen beobachtet. Während der Deuteriumanteil bei H-1 des Aldehyds mit knapp 86% D nur geringfügig (2% bzw. 5%) niedriger war, zeigten sich bei H-2 ($2 \times 85\%$ D) größere Unterschiede zu den anderen untersuchten Katalysatoren, bei denen Werte von $2 \times >97\%$ D erhalten wurden. Dieser Befund ist ebenfalls mit einer relativ zur Vinylidenbildung schnellen Addition von D_2O und einem daraus resultierenden unvollständigen H/D-Austausch auf Stufe der Vinylidenspezies vereinbar.

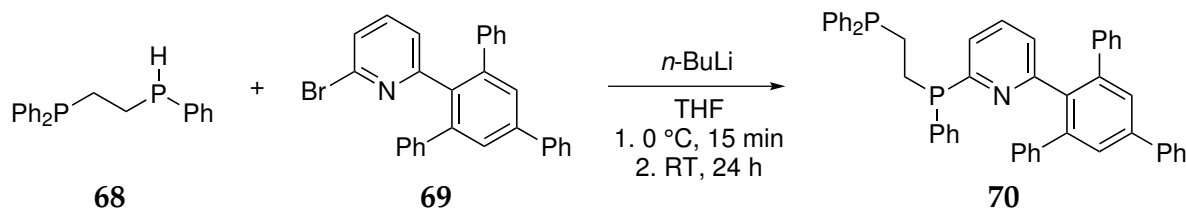
Der ermittelte KIE der Hydratisierung mit D_2O stellt mit $\text{TOF}_\text{H}/\text{TOF}_{\text{D}_2\text{O}} = 1.19$ den kleinsten aller untersuchten Katalysatorsysteme dar. Da Deuterium bei dieser Anordnung der Markierung nicht an der Vinylidenbildung beteiligt ist, passt dieses Ergeb-

nis zu der mechanistischen Hypothese. Ob der kleine beobachtete Isotopeneffekt auf die Wasseraddition oder die Acylspaltung zurückgeht, lässt sich nicht mit Gewissheit sagen.

1.3.7 Kombination des WAKATSUKI und GROTJAHN-Systems

WAKATSUKI *et al.* haben gezeigt, dass $[\text{CpRu}]^+$ -Fragmente, die chelatisierende Diphosphane enthalten, eine hohe katalytische Aktivität bei der anti-Markovnikov-selektiven Hydratisierung terminaler Alkine aufweisen.²⁸ Zweitens ist aus Arbeiten von GROTJAHN *et al.* bekannt, dass mit monodentaten Pyridylphosphanen durch kooperative Katalyse unter Beteiligung des Heterocyclus eine enorme Aktivitätssteigerung erzielt werden kann.^{22,31} Es stellte sich uns daher die Frage, ob es möglich wäre, einen Liganden zu entwerfen, der beide förderlichen Aspekte vereint.

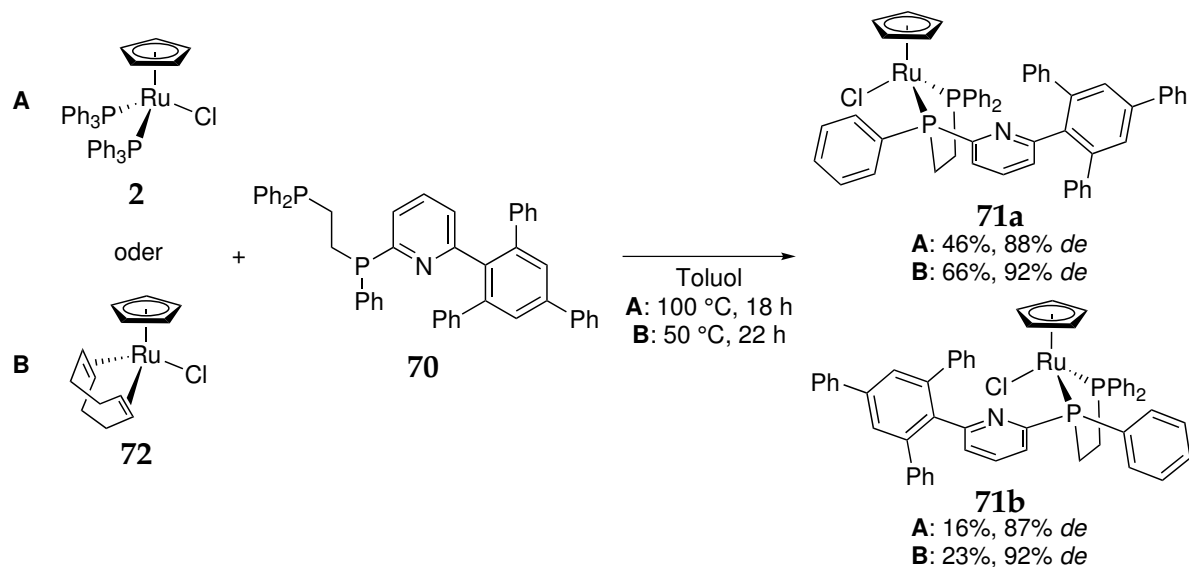
In einem früheren Projekt der Arbeitsgruppe wurde aus 1-Diphenylphosphino-2-phenylphosphinoethan (**68**) und 2-Brom-6-(2,4,6-triphenylphenyl)pyridin (**69**) bereits der Kombinationsligand dppe-TRIPP (**70**) synthetisiert (Schema 1.32), der auf einem 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan- (dppe)-Rückgrat basiert, aber anstelle einer der Phenylgruppen einen Pyridylrest besitzt, der in 6-Position zusätzlich die sterisch anspruchsvolle 2,4,6-Triphenylphenylgruppe trägt.¹⁰¹



Schema 1.32: Darstellung des Kombinationsliganden **70**.¹⁰¹

Für die Synthese eines neutralen Rutheniumkomplexes mit Ligand **70** wurden zwei unterschiedliche Metallvorläufer verwendet. Der Ligandaustausch mit dem Bis(triphenylphosphan)-Komplex **2** (Schema 1.33, **A**) wurde in Toluol bei einer Temperatur von 100 °C gemäß der Literaturvorschrift für den dppe-Komplex⁴⁶ **1** durchgeführt. Nach 18 Stunden lagen im Reaktionsgemisch noch knapp 10 mol% des Eduktkomplexes vor, jedoch konnte ein vollständiger Umsatz auch durch eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht erreicht werden. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass im Reaktionsgemisch vorliegendes freies Triphenylphosphan den Chelatliganden teilweise vom Metallzentrum verdrängt.

Der Produktkomplex wurde als Gemisch zweier racemischer Diastereomere (**71a** und **71b**) in einer Rohausbeute von 89% erhalten, wobei das Diastereomerenverhältnis im Rohprodukt **71a** : **71b** = 2:1 betrug. Nach säulenchromatographischer Trennung der Diastereomere, Fällung aus Dichlormethan mit *n*-Hexan und Trocknung im Vakuum



Schema 1.33: Synthese der diastereomeren Kombinationskomplexe **71a** und **71b** ausgehend von CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) oder CpRuCl(COD) (**72**).

wurden die Komplexe in einer Gesamtausbeute von 75% (**71a**: 46%, **71b**: 16%, Mischfraktion: 13%) erhalten. Jedoch enthielt die Fraktion von **71b** immer noch kleinere Verunreinigungen, vermutlich von Komplexen, in denen entweder zwei bidentate Liganden **70** nur über ein Phosphoratom am Zentralmetall koordinieren, oder die zweite Koordinationsstelle von Triphenylphosphan besetzt wird.

Um das Problem eines Gleichgewichts zwischen dem Produktkomplex und freiem Triphenylphosphan während der Reaktion zu umgehen, wurde CpRuCl(COD) (**72**) (COD = 1,5-Cyclooctadien) als Metallprecursor verwendet, dessen labiler Ligand sich leicht substituieren lässt. Entsprechend konnte der Ligandaustausch mit **70** unter milderen Bedingungen (Schema 1.33, **B**) bei vergleichbarer Reaktionszeit durchgeführt werden.

Das Rohprodukt, das die Produktkomplexe in einem Diastereomerenverhältnis von **71a** : **71b** = 2.5:1 enthielt, wurde säulenchromatographisch unter Argon gereinigt, wodurch die Komplexe getrennt und nach Trocknung im Vakuum in einer Gesamtausbeute von 89% (**71a**: 66%, **71b**: 23%) in Form von orangegelben Feststoffen erhalten wurden. Bei der Chromatographie des Rohprodukts ist eine zügige Eluierung der Produkte erforderlich, da in Lösung bereits bei Raumtemperatur eine Equilibrierung der beiden Diastereomere stattfindet.

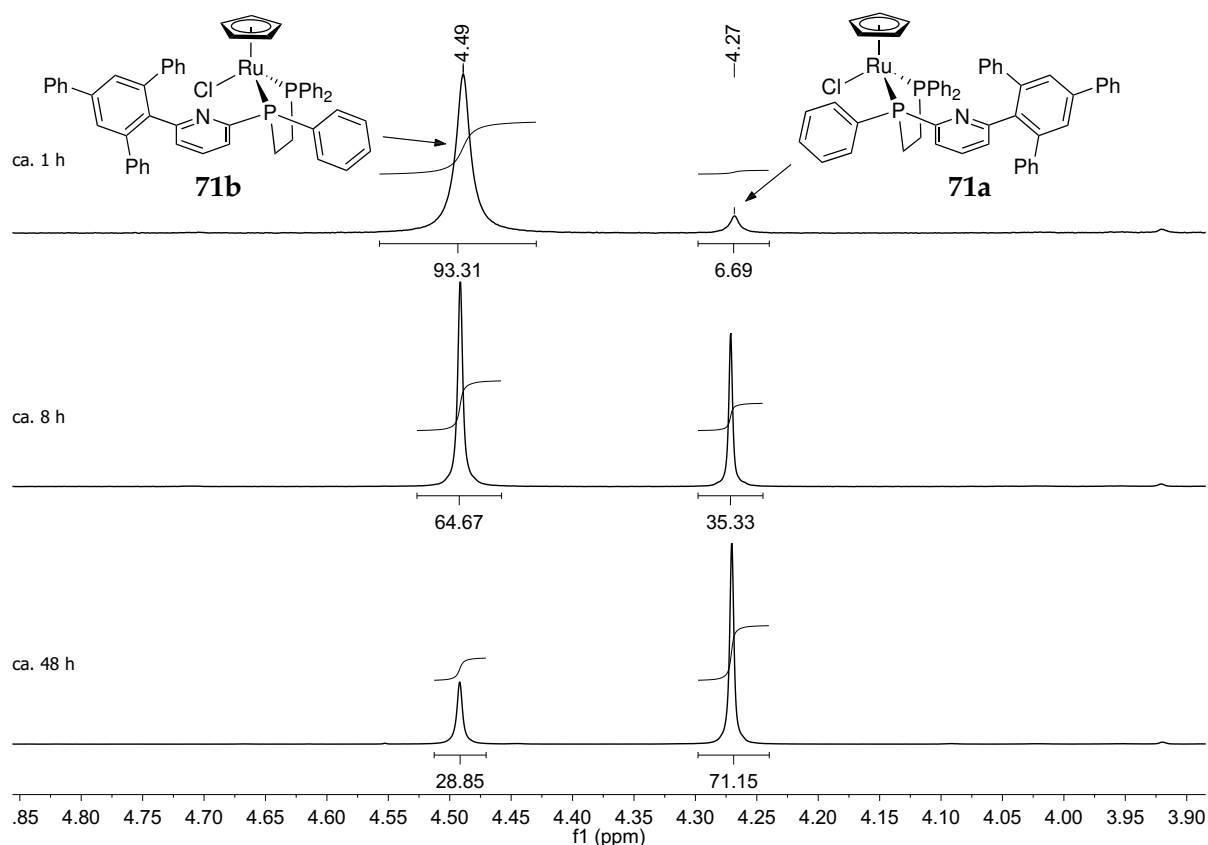


Abbildung 1.46: Ausschnitte der ^1H NMR-Spektren einer Lösung des Komplexes **71b** in CDCl_3 ca. eine Stunde (oben), ca. acht Stunden (mitte) und ca. 48 Stunden (unten) bei Raumtemperatur nach Probenpräparation. Gezeigt sind die Signale des Cyclopentadienyl-Liganden der Komplexe **71a** und **71b** im Verlauf der Diastereomerisierung.

In Abbildung 1.46 sind Ausschnitte der ^1H NMR-Spektren einer Lösung des Komplexes **71b** in CDCl_3 nach etwa einer Stunde, acht Stunden und 48 Stunden bei Raumtemperatur dargestellt, die die Equilibrierung der Diastereomere **71a** (δ_{H} 4.27) und **71b** (δ_{H} 4.49) anhand der Cyclopentadienyl-Singulets verdeutlichen. Das Isomerenverhältnis ändert sich im zeitlichen Verlauf von Anfangs etwa **71a:71b** = 1:15 zur Gleichgewichtslage von **71a:71b** = 2.5:1.

Entsprechend der Molekülsymmetrie werden im ^{31}P NMR-Spektrum jeweils zwei Dubletts für die chemisch nicht äquivalenten Phosphoratome des Liganden (**71a**: δ = 84.2, 85.3 ppm, $^3J_{\text{P,P}}$ = 21.3 Hz; **71b**: δ = 83.0, 83.3 ppm, $^3J_{\text{P,P}}$ = 26.1 Hz) beobachtet. Die beiden Komplexe zeigen hinsichtlich ihrer Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln Unterschiede. Durch Fällung mit *n*-Hexan aus einer Lösung des Gemischs in Dichlormethan kann eine Anreicherung von **71a** im Feststoff und von **71b** in der Mutterlauge erreicht werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **71a**

konnten durch Dampfdiffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Dichlormethan bei $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 1.47 dargestellt.

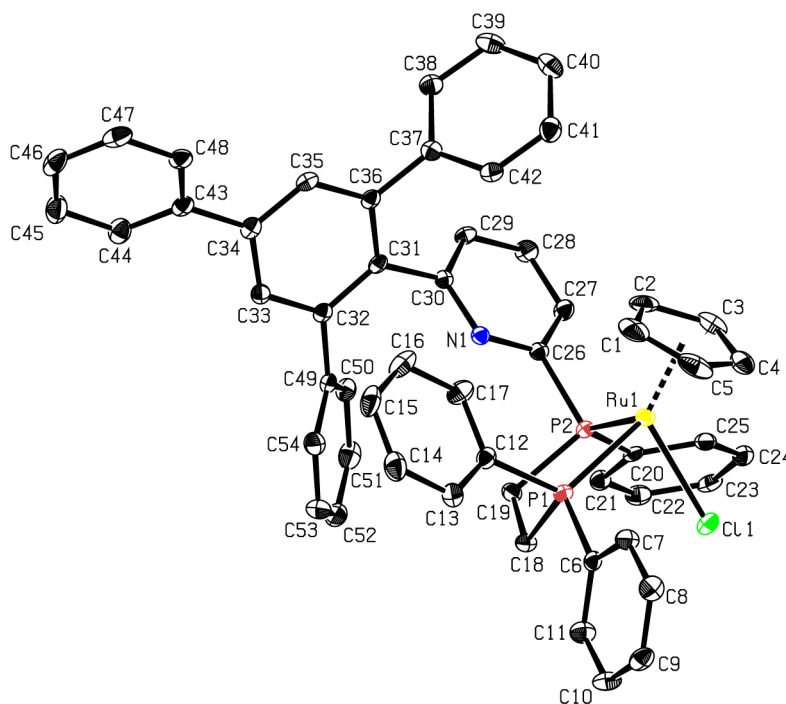


Abbildung 1.47: Kristallstruktur des Komplexes **71a** (Ortep-Darstellung, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist kokristallisiertes Dichlormethan nicht dargestellt.

Durch die Ethylenbrücke des dppe-Rückgrats ergibt sich mit $\text{P1-Ru1-P2} = 83.75(2)^{\circ}$ erwartungsgemäß ein größerer Bisswinkel als bei Komplex **13** ($70.533(19)^{\circ}$). Auffällig bei der Struktur ist, dass der Pyridylrest im Festkörper bei **71a**, welches gleichzeitig das Hauptdiastereomer der Synthese ist, im Vergleich zum Chloridoliganden in die gegenüberliegende Richtung zeigt. Für eine Katalyse würde dies bedeuten, dass der ambifunktionelle Teil des Liganden dem Reaktionszentrum abgewandt ist, wodurch er nicht mit dem Substrat interagieren könnte.

Um zu untersuchen, ob die räumlich unterschiedliche Orientierung des Pyridylrests in den isomeren Komplexen einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkinhydratisierung hat, wurden vergleichende Kinetiken mit den isolierten diastereomeren Komplexen **71a**, **71b** sowie CpRuCl(dppe) (**73**) gemessen. Komplex **73** wur-

de analog zu CpRuCl(dppm) (**1**) synthetisiert⁴⁶ und als Referenzverbindung ohne Ambifunktionalität verwendet.

Die katalytischen Hydratisierungen wurden jeweils mit Substrat **15** und einer Katalysatorbeladung von 4 mol% bei 80 °C in *iso*-Propanol–Wasser (10:3) durchgeführt.

In Tabelle 1.26 sind die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs der Hydratisierung mit CpRuCl(dppe) (**73**) nach 26 Stunden sowie die kinetischen Parameter zusammengefasst.

Tabelle 1.26: Katalytische Hydratisierung von Substrat **15** mit 4 mol% CpRuCl(dppe) (**73**).

Nebenprodukte				v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF [s ⁻¹]
				$1.06 \cdot 10^{-6}$	$2.24 \cdot 10^{-4}$
15^a 36.1%	20 2.2%	24 1.9%	35^b 0.6%		

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; CpRuCl(dppe): 20.8 μmol, 0.04 Äquivalente; Solvens: 2-Propanol–H₂O (3.3:1.0 mL); H₂O: 106 Äquivalente; interner Standard: *N*-Pivaloylanilin (**28**), 177 μmol. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **28** bestimmt. ^aUnreagiertes Substrat. ^bDas Allenol (**35**) ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten.

Übereinstimmend mit WAKATSUKI²⁸ ist der dppe-Komplex **73** (TOF = $2.24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) weniger aktiv als das dppm-Analogon **1** (TOF = $1.16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Entsprechend wurden nach einer Reaktionszeit von 26 Stunden 53.7 mol% des Produkts **16** und 36.1 mol% des unreaktierten Alkins **15** im Reaktionsgemisch gefunden. Hinsichtlich der Selektivität des Katalysators ergaben sich keine Unterschiede zwischen den Komplexen **1** und **73**, da mit dem Di-*iso*-propylacetal **24** (1.9 mol%) und 1-Decanol (**20**, 2.2 mol%) die gleichen Nebenprodukte in annähernd identischen Mengen beobachtet wurden. Die Gegenwart von **20** lässt auf eine partielle Katalysatordeaktivierung während des Reaktionsverlaufs durch Decarbonylierung schließen.

Die Hydratisierung von Substrat **15** mit 4 mol% des Hauptdiastereomers **71a**, dessen Pyridylrest vom Metallzentrum weg zeigt, ergab im Vergleich zur Reaktion mit

CpRuCl(dppe) als Katalysator annähernd identische Ergebnisse (Tabelle 1.27). Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden lagen im Reaktionsgemisch 55.9 mol% des Aldehyds **16** und 36.5 mol% des unreaktierten Substrats **15** vor. Die Anteile der Nebenprodukte 1-Decanol (**20**, 1.3 mol%) und Acetal **24** (1.0 mol%) waren minimal geringer als bei der Hydratisierung mit Komplex **73** als Katalysator.

Tabelle 1.27: Katalytische Hydratisierung von Substrat **15** mit 4 mol% des Komplexes **71a**.

Nebenprodukte				v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF [s ⁻¹]
 15^a 36.5%	 20 1.3%	 24 1.0%	 35^b 0.5%	$9.40 \cdot 10^{-7}$	$1.99 \cdot 10^{-4}$

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.53 mmol, 0.12 M; **71a**: 20.8 μ mol, 0.04 Äquivalente; Solvens: 2-Propanol–H₂O (3.3: 1.0 mL); H₂O: 105 Äquivalente; interner Standard: 2'-Hydroxy-4'-methoxyacetophenon (**74**), 214 μ mol. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **74** bestimmt. ^aUnreaktiertes Substrat. ^bDas Allenol (**35**) ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten.

Im Hinblick auf die Kinetik der Reaktion konnte eine Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 9.40 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und eine Turnoverfrequenz von $\text{TOF} = 1.99 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Bei der Katalyse mit dem zweiten Diastereomer (**71b**) des Komplexes, dessen Pyridylrest in Richtung des Metallzentrums zeigt, wurde nach 24 Stunden ein vollständiger Umsatz des Alkins und ein Produktanteil von 93.2 mol% Aldehyd **16** festgestellt (Tabelle 1.28). Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion betrug $v_0 = 3.96 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, woraus sich eine Turnoverfrequenz von $\text{TOF} = 8.38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ergibt.

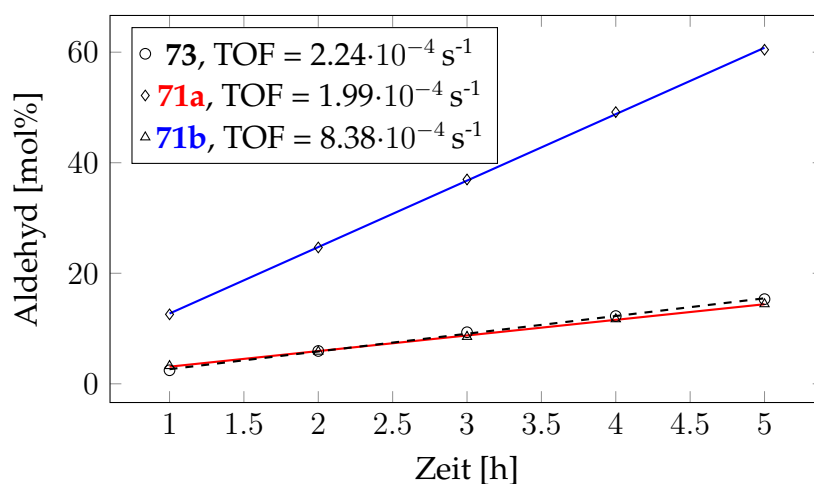
Hinsichtlich der Selektivität des Katalysators konnten praktisch keine Unterschiede zu Komplex **71a** festgestellt werden. Die Menge an 1-Decanol (**20**) ist mit 1.1 mol% um 0.2 mol% geringer, während die Menge an Acetal **24** mit 1.6 mol% um 0.5 mol% größer ist, als bei der Hydratisierung mit Komplex **71a**.

Tabelle 1.28: Katalytische Hydratisierung von Substrat **15** mit 4 mol% des Komplexes **71b**.

				v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	TOF [s ⁻¹]
<chem>HO(CH2)8C#C >> HO(CH2)8CHO</chem> 15 71b (4 mol%) 16 <i>i</i> -PrOH/H ₂ O (10:3) 80 °C, 24 h 93.2%					
Nebenprodukte					
<chem>HO(CH2)8C#C</chem> 15^a <0.3%	<chem>HO(CH2)7CH3</chem> 20 1.1%	<chem>HO(CH2)8C(OiPr)2</chem> 24 1.6%	<chem>HO(CH2)7C#C</chem> 35^b <0.3%	$3.96 \cdot 10^{-6}$	$8.38 \cdot 10^{-4}$

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.52 mmol, 0.12 M; **71b**: 20.8 μmol, 0.04 Äquivalente; Solvens: 2-Propanol–H₂O (3.3: 1.0 mL); H₂O: 106 Äquivalente; interner Standard: 2'-Hydroxy-4'-methoxyacetophenon (**74**), 198 μmol. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem **15** angegeben und wurde mittels qNMR gegen den internen Standard **74** bestimmt. ^aUnreagiertes Substrat. ^bDas Allenol (**35**) ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat **15** enthalten.

Wie durch den Vergleich der Umsatzdiagramme der Katalysen mit den Komplexen **73**, **71a** und **71b** (Abbildung 1.48) verdeutlicht wird, verlaufen die Reaktionen mit **73** und **71a** annähernd gleich schnell, während mit dem Diastereomer **71b**, dessen ambifunktionelle Einheit in Richtung des Reaktionszentrums zeigt, eine erhebliche Reaktivitätssteigerung erzielt wird.

**Abbildung 1.48:** Vergleich der Umsatzdiagramme der Hydratisierungen mit **73**, **71a** und **71b** als Katalysator.

Die Hydratisierung mit **71b** ist 4.2-mal schneller als mit **71a**, bzw. 3.7-mal schneller als mit **73**. Zwar wurde die Aktivität des dppm-Komplexes **1** nicht übertroffen, jedoch konnte zweifelsfrei ein Effekt durch kooperative Katalyse unter Beteiligung des ambifunktionellen Liganden festgestellt werden.

Die großen und im Reaktionsverlauf gleich bleibenden Reaktivitätsunterschiede zwischen den beiden Diastereomeren **71a** und **71b** legen nahe, dass solange Substrat im Reaktionsgemisch vorliegt keine Equilibrierung stattfindet.

Abbildung 1.49 zeigt den Bereich der Komplex-Cyclopentadienyl-Signale in den ^1H NMR-Spektren der Katalysen mit Komplex **71a** (links) und **71b** (rechts) nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden.

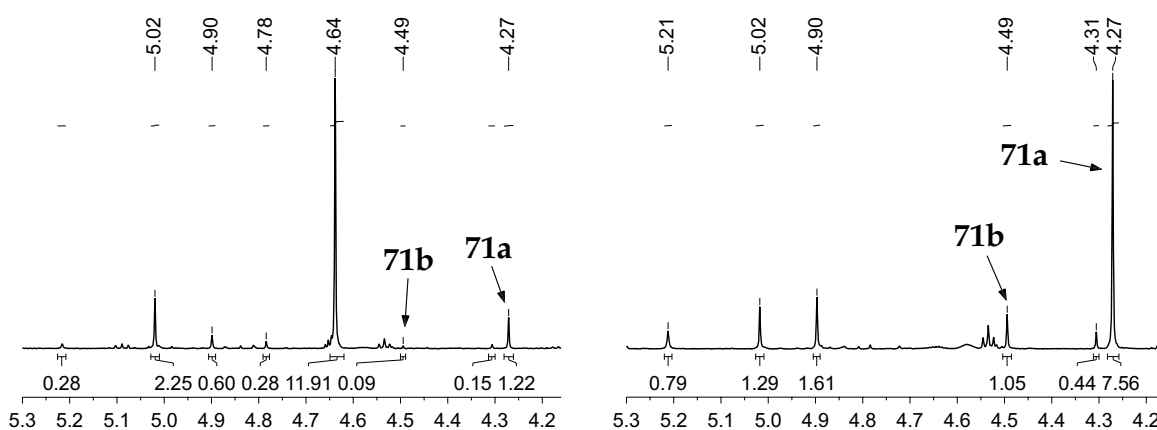


Abbildung 1.49: Ausschnitte der ^1H NMR-Spektren der Reaktionsgemische von den Katalysen mit Komplex **71a** (links) und **71b** (rechts) nach 24 Stunden Reaktionszeit. Die Integrale sind auf das Stoffmengenverhältnis von internem Standard zu Alkin ($n_{I.S.}/n_{Alkin} \times 100\%$) referenziert.

Bei der Hydratisierung von Alkin **15** mit **71a**, bei der der Umsatz nach 24 Stunden etwa 63% betrug, besaß das Cp-Singulett der Komplex-Hauptspezies eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.64$ ppm. Die Integrale der Signale von **71a** ($\delta_{\text{H}} 4.27$) und **71b** ($\delta_{\text{H}} 4.49$), die zusammen einem Anteil von etwa 8 mol%, bezogen auf die eingesetzte Menge an **71a**, entsprechen, zeigten ein Isomerenverhältnis von **71a:71b** = 13.6 : 1.

Bei der Katalyse mit dem Diastereomer **71b** zeigte sich während der Reaktion das größte Cp-Signal ebenfalls bei $\delta_{\text{H}} 4.64$. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden und vollständigem Umsatz des Alkins konnte das intensivste Komplexsignal hingegen dem Diastereomer **71a** zugewiesen werden, was durch die Signale im ^{31}P NMR-Spektrum ($\delta_{\text{P}} 84.2, 85.4$, d, $J = 21.2$ Hz) bestätigt wird. Die Integration der Cyclopentadienyl-Signale ergab ein Isomerenverhältnis von **71a:71b** = 7.2 : 1. Diese Beobachtung

lässt darauf schließen, dass eine Diastereomerisierung erfolgt, diese aber, da die Reaktionen unterschiedliche Kinetiken zeigen, erst nach vollständiger Umsetzung des Alkyls stattfindet.

2 Mikrowellen-assistiertes Katalysatorscreening für die Hydratisierung terminaler Alkine

2.1 Einleitung

Seit der Entwicklung der ersten Mikrowellenherde zur Erwärmung von Speisen in den 1940er Jahren von PERCY SPENCER hat Mikrowellenenergie in chemischen und verwandten Industrien seit den 1950er Jahren Einzug gehalten und eine Vielzahl von technischen Anwendungen gefunden.¹⁰² Hierzu zählen unter anderem Aufschluss-, Veraschungs- und Extraktionsverfahren in der analytischen Chemie, Proteinhydrolyse und Sterilisation in der Biochemie oder medizinische Anwendungen bei der Diathermie.¹⁰² Eine Etablierung in der organischen Synthese fand hingegen aufgrund von sowohl schlechter Kontrollierbarkeit als auch Reproduzierbarkeit erst langsam ab Mitte der 1980er Jahre statt.^{102,103}

Mikrowellen als Heizmethode zur Beschleunigung von Reaktionen wurden in der Literatur erstmals 1986 von GEDYE *et al.* und GIGUERE *et al.* erwähnt.^{102–105} Zu dieser Zeit wurden die Reaktionen typischerweise in verschlossenen Glas- oder Teflontgefäßen in herkömmlichen oder modifizierten Haushaltsmikrowellenöfen ohne Druck- und Temperatursensoren durchgeführt, wodurch stetig die Gefahr von Explosionen durch ein schnelles, unkontrolliertes Aufheizen der organischen Lösungsmittel in den geschlossenen Reaktionsgefäßen bestand.^{102,103} Alternativ konnten die Versuche in offenen Gefäßen bei atmosphärischem Druck durchgeführt werden, wobei die erzielbare Reaktionstemperatur jedoch durch den Siedepunkt des Lösungsmittels limitiert wird und der Einsatz hochsiedender, mikrowellenabsorbierender Lösungsmittel zur Realisierung hoher Umsatzraten oftmals zu Herausforderungen bei der Isolierung der Reaktionsprodukte führte.¹⁰²

Die Entwicklung moderner Mikrowellenreaktoren mit Autoklaventechnologie, die eine Überwachung und Kontrolle von Reaktionstemperatur und -druck in Echtzeit erlauben, hat die Durchführung von Reaktionen in geschlossenen Gefäßen unter Verwendung von organischen Standard-Lösungsmitteln nicht nur reproduzierbarer, sondern auch bedeutend sicherer gemacht und dadurch das Interesse an dieser Technik

enorm gesteigert. Dies spiegelt sich auch in der exponentiellen Entwicklung der Anzahl an Publikationen seit 2001 wider, in denen Mikrowellen-assistierte Reaktionen thematisiert werden.¹⁰²

2.1.1 Theoretischer Hintergrund

Konventionelles Heizen von Reaktionsgemischen mit einer externen Wärmequelle, wie z.B. in einem Ölbad oder Metallblock, stellt einen langsamen und ineffizienten Weg der Energieübertragung dar und ist sowohl von der thermischen Leitfähigkeit der zu durchdringenden Materialien als auch von den Konvektionsströmen, die aus Temperatur- und Dichteunterschieden in der zu erhitzenden Lösung resultieren, abhängig.^{102,106} Dies hat zur Konsequenz, dass die Temperatur des Reaktionsgefäßes höher ist, als die der Lösung (insbesondere bei Reaktionen unter Rückfluss) und ein Temperaturgradient von außen nach innen vorliegt.

Im Gegensatz hierzu wird durch Mikrowellenbestrahlung ein schnelles und effizientes internes Erhitzen des gesamten Reaktionsvolumens erreicht, da die Reaktionskomponenten (Lösungsmittel, Reagenzien, Katalysatoren) selbst mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung treten.¹⁰² Die Folge ist eine Invertierung des Temperaturgradienten, bei dem die Gefäßwand, die aus einem (nahezu) mikrowellentransparenten Material wie Borosilicatglas, Quarz oder Teflon besteht, die kälteste Stelle darstellt.^{102,103}

Die Mikrowellenregion liegt im elektromagnetischen Spektrum zwischen den Infrarot- (IR) und den Radiofrequenzen und besitzt einen Frequenzbereich von 0.3 bis 300 GHz.^{102,103,106} Der Wärmeezeugung beim sogenannten „dielektrischen Erhitzen“ mit Mikrowellen liegen die zwei Hauptmechanismen der dipolaren Polarisierung und der Ionenleitung zugrunde.^{102,103,106} Um bei der Bestrahlung mit Mikrowellen Wärme generieren zu können, muss eine Substanz ein Dipolmoment besitzen.^{102,103} Dipole richten sich entlang der elektrischen Komponente des angelegten elektromagnetischen Feldes aus und da dieses Feld oszilliert, versuchen sich die Dipole ständig an dem wechselnden elektrischen Feld neu auszurichten (Abbildung 2.1a).^{102,103} Sie geraten in eine Rotationsbewegung, wobei durch Molekularreibung und Dielektrizitätsverlust Wärme erzeugt wird.^{102,103,106} Die Wärmemenge, die bei diesem Prozess generiert wird, ist von der Fähigkeit eines Stoffes abhängig, sich mit dem wechselnden Feld auszurichten.^{102,103} Hat ein Dipol nicht genug Zeit sich neu auszurichten (hochfrequente Bestrahlung), oder erfolgt die Neuorientierung zu schnell (niederfre-

quente Bestrahlung), findet keine Erwärmung statt.^{102,103} Alle kommerziellen Mikrowellen arbeiten bei einer Frequenz von 2.45 GHz, die zwischen diesen beiden Extremen liegt und den Dipolen genug Zeit für eine Neuausrichtung gibt, nicht jedoch um dem elektrischen Wechselfeld exakt zu folgen.^{102,103}

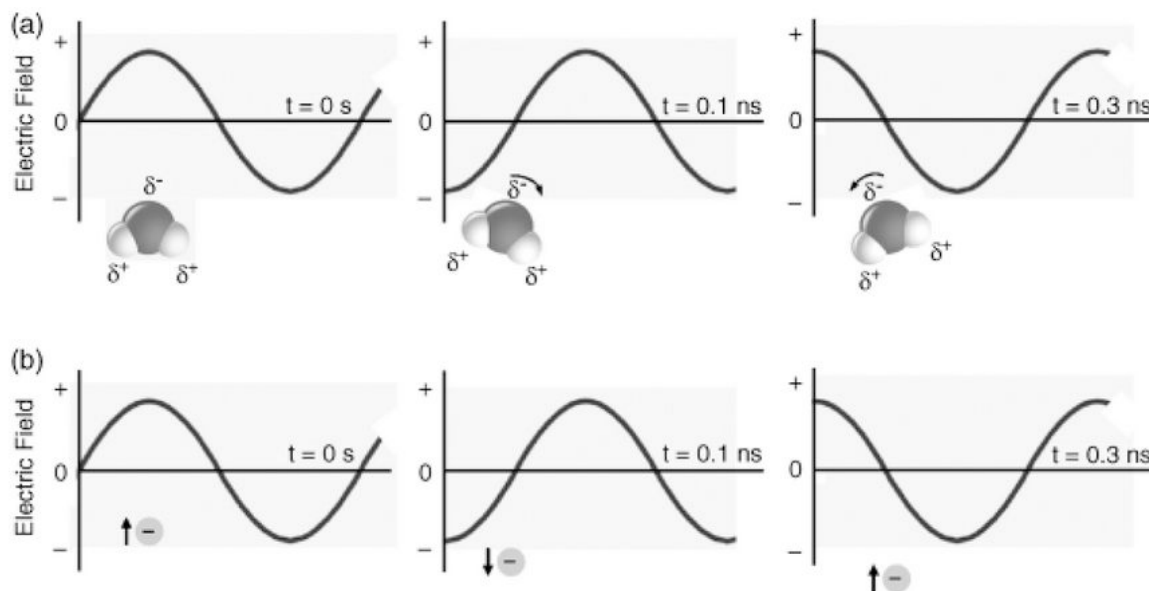


Abbildung 2.1: Mechanismen des „dielektrischen Erhitzens“ mit Mikrowellen: (a) dipolare Polarisierung; (b) Ionenleitung. Übernommen aus Ref.¹⁰²; © 2012 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA; Verwendet mit freundlicher Genehmigung des Verlags.

Während Dipole in eine Rotationsbewegung versetzt werden, folgen Ionen dem oszillierenden elektrischen Feld (Mechanismus der Ionenleitung) durch eine Translationsbewegung (Abbildung 2.1b), bei der Wärme durch Kollisionen mit benachbarten Molekülen oder Atomen entsteht.^{102,103}

Obwohl generell polare Medien zu bevorzugen sind, besteht auch die Möglichkeit Reaktionsgemische in unpolaren Solvenzien durch Mikrowellenbestrahlung zu heizen, da oftmals die dielektrischen Eigenschaften von Substraten, Reagenzien oder Katalysatoren ausreichend sind, um eine Wärmeentwicklung zu erzielen.¹⁰⁶

2.2 Aufgabenstellung

Das Erhitzen von Reaktionslösungen durch Mikrowellenstrahlung soll als zentrales Element bei der Entwicklung und Durchführung eines schnellen und effizienten Katalysatorscreenings für die Markovnikov- und anti-Markovnikov-selektive Hydratisierung terminaler Alkine genutzt werden. Um ein schnelles Screening zu ermöglichen, soll nicht die Zeit, sondern die Temperatur als Variable gewählt und die Reaktionen bei hohen Temperaturen (HOT-CAT) und konstanter, kurzer Reaktionszeit durchgeführt werden.

Zunächst soll eine geeignete Modellreaktion definiert und eine experimentelle Methodik entwickelt werden. Anhand dieser sollen sowohl etablierte Katalysatorsysteme evaluiert werden, um zu überprüfen, ob die bekannten Aktivitäten unter den gegebenen Bedingungen reproduzierbar sind (Validierung der Methodik), als auch neue Katalysatorsysteme anhand dieses Verfahrens identifiziert werden.

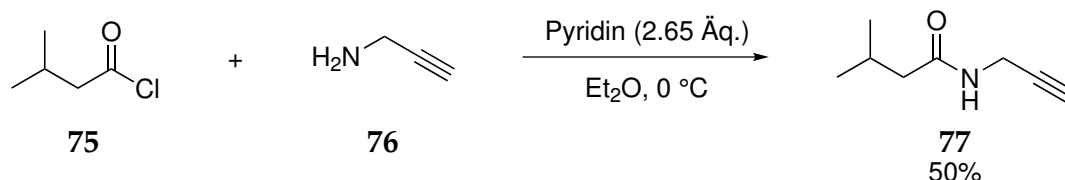
Die Reaktionsgemische der Katalyseansätze sollen mittels quantitativer NMR-Methoden untersucht werden, um alle Reaktionskomponenten gleichzeitig sowohl identifizieren als auch quantifizieren zu können und zusätzlich Informationen über Nebenreaktionen und -produkte zu erhalten.

2.3 Resultate und Diskussion

2.3.1 Auswahl der Modellreaktion

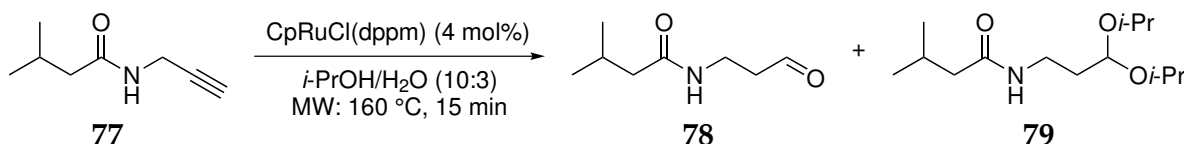
Für das Katalysatorscreening wurde *N*-Propargyl-3-methylbutanamid (**77**) als Modells substrat getestet. Das funktionalisierte, polare Alkin **77** ist gut in wasserreichen, organischen Reaktionsmedien löslich, als kristalliner Feststoff einfach einzuwiegen und nicht flüchtig, sodass bei der Aufarbeitung von Reaktionsansätzen Lösungsmittel ohne Verluste des Substrats im Vakuum entfernt werden können. Eine gleichzeitige Detektierbarkeit von Substrat **77** und Aldehyd **78** im ^1H NMR-Spektrum wird durch die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Signale des Alkin- (δ_{H} 2.21) und Aldehydwasserstoffs (δ_{H} 9.81) gewährleistet.

Darüber hinaus ist das Produkt einer anti-Markovnikov-selektiven Hydratisierung von **77** der Naturstoff *N*-Isovaleroyl-3-aminopropanal (**78**), das Luciferin des biolumineszenten Erdwurms *Diplocardia longa*.¹⁰⁷ Das Alkin **77** wurde aus Isovaleroylchlorid (**75**) und Propargylamin (**76**) in Gegenwart von Pyridin gemäß der Literaturvorschrift¹⁰⁸ synthetisiert (Schema 2.1) und nach Kristallisation aus *n*-Pentan in einer Ausbeute von 50% erhalten.



Schema 2.1: Synthese des Alkins **77** aus Isovaleroylchlorid (**75**) und Propargylamin (**76**).¹⁰⁸

In einem ersten Hydratisierungsversuch wurde Alkin **77** in Gegenwart von 4 mol% $\text{CpRuCl}(\text{dppm})$ (**1**) als Katalysator und *N*-Pivaloylanilin (**28**) als internem Standard in einem *iso*-Propanol-Wasser-Gemisch unter Argonatmosphäre in einem Mikrowellen-Synthesereaktor erhitzt (Schema 2.2).



Schema 2.2: Hydratisierungsversuch des Substrats **77** mit WAKATSUKIS Katalysator **1**.

Die qNMR-Analyse einer Probe des Reaktionsgemischs, die mit Diethylether extrahiert und zur Entfernung von *iso*-Propanol ausgiebig mit Wasser gewaschen wurde, zeigte eine sehr geringe Wiederfindung. Es wurden lediglich 6.9 mol% des Aldehyds **78** und 0.6 mol% des Di-*iso*-propylacetals **79** (δ_{H} 3.85 (sept, $J = 6.2$ Hz, 2H); 4.67 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H)) detektiert. Eine weitere Probe des Reaktionsgemischs wurde alternativ aufgearbeitet, indem sie zu CDCl_3 gegeben, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration mittels qNMR analysiert wurde. Neben den Signalen des Aldehyds **78** (39.2 mol%) wurden weitere bei δ_{H} 4.78 und 5.84 beobachtet (vgl. Abbildung 2.2), die auf die Bildung des Hemiacetals **80** (41.1 mol%) im Reaktionsmedium deuten (Schema 2.3).

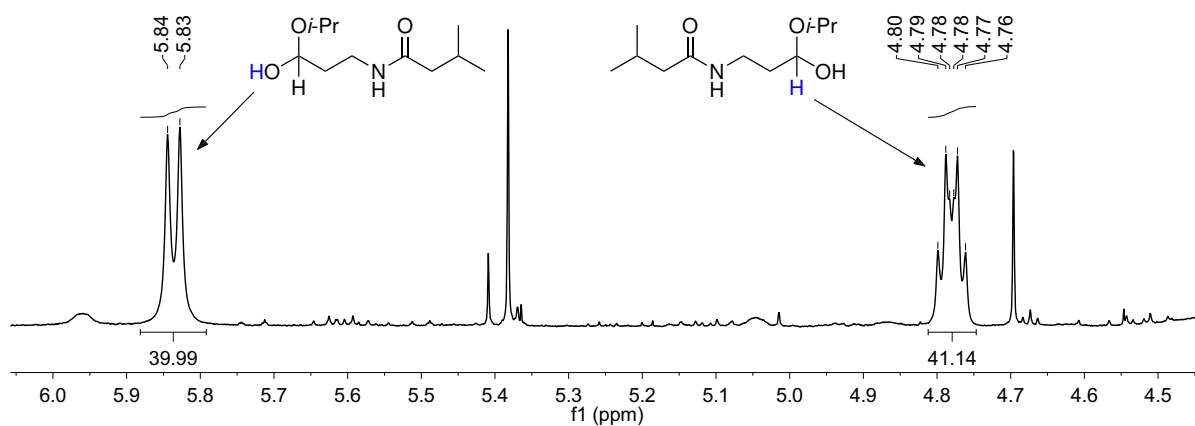
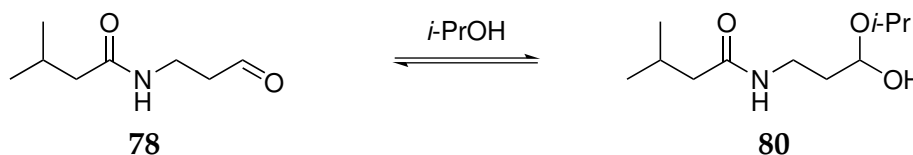


Abbildung 2.2: Ausschnitt des ^1H NMR-Spektrums (CDCl_3). Signale des Hemiacetals **80**.



Schema 2.3: Bildung des Hemiacetals **80** aus **78** und *iso*-Propanol.

Im NMR-Spektrum einer weiteren Probe des Reaktionsgemischs, die über Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und mit CDCl_3 extrahiert wurde, konnten 80.0 mol% des Aldehyds **78** sowie 1.2 mol% des Acetals **79** detektiert werden. Hemiacetal **80** oder unreaktiertes Alkin **77** wurden nicht beobachtet. Die nach wie vor geringe Wiederfindung von rund 81 mol% spricht für eine unvollständige Extraktion der Reaktionskomponenten, die vermutlich auf die Hydrophilie des Hemiacetals zurückzuführen ist, weshalb das Alkin **77** als Modellsubstrat für das Katalysatorscreening nicht geeignet war.

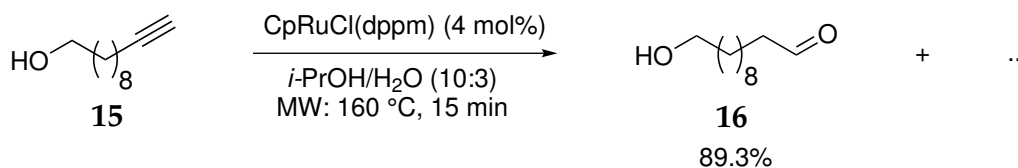
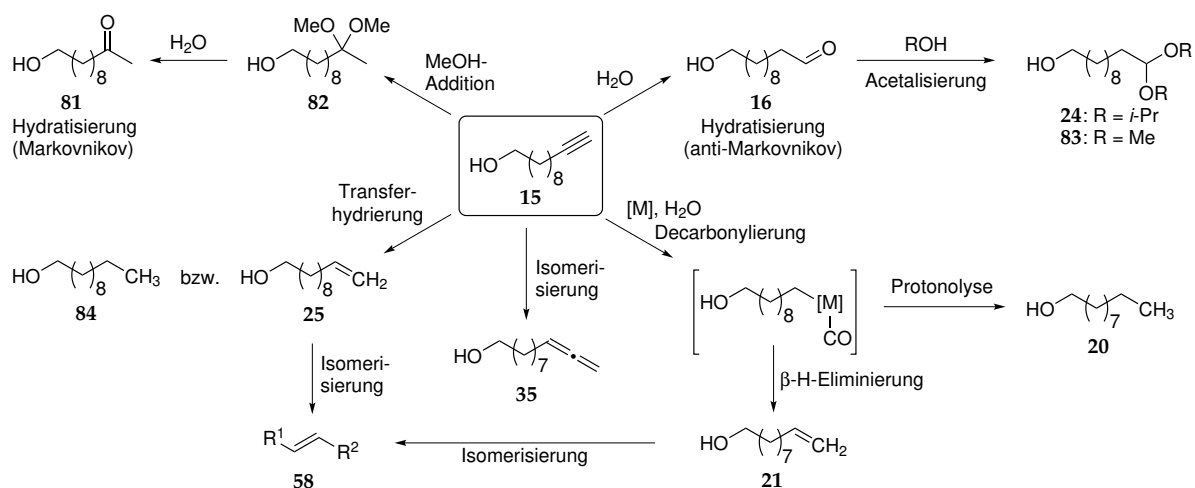


Abbildung 2.3: Hydratisierungsversuch mit 10-Undecin-1-ol (**15**) als Substrat mit CpRuCl(dppm) (**1**) als Katalysator unter Mikrowellenbedingungen.

Als weiteres Substrat wurde das bereits in der mechanistischen Studie eingesetzte 10-Undecin-1-ol (**15**) im Mikrowellen-Setup getestet. Substrat **15** wurde in Gegenwart von 4 mol% des Katalysators CpRuCl(dppm) (**1**) in *iso*-Propanol-Wasser im Mikrowellenreaktor erhitzt (Schema 2.3). Die qNMR-Analyse einer Probe der Reaktion (vgl. Tabelle 2.2, Eintrag 1), zeigte nach wässriger Aufarbeitung eine sehr gute Wiederfindung von 96 mol% bezogen auf das eingesetzte Substrat, bei einem Produktanteil von 89.3 mol% **16**. Da neben Aldehyd **16** und unreactiertem Alkin **15** auch 1-Decanol (**20**) als Nebenprodukt ¹H NMR-spektroskopisch identifiziert und genau quantifiziert werden konnte, erwies sich 10-Undecin-1-ol (**15**) als geeignetes Substrat für die Modellreaktion des Screenings.

In Schema 2.4 sind einige potenziell zu erwartende Nebenprodukte der Hydratisierung von **15** und mögliche Bildungswege aufgeführt.



Schema 2.4: Übersicht und Bildungswege möglicher Nebenprodukte der katalytischen Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol (**15**).

Bei der Markovnikov-selektiven Hydratisierung terminaler Alkine zu Methylketonen wird bevorzugt Methanol als Lösungsmittel verwendet. Der Alkohol fungiert

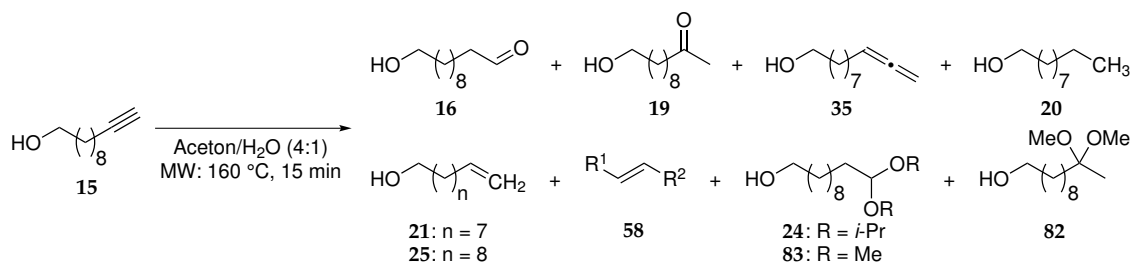
dabei nicht ausschließlich als Solvens, sondern ist vermutlich am Reaktionsmechanismus beteiligt (vgl. Abschnitt 1.1.1, Seite 9).^{8,10,35,36} Dimethylketale wie **82** stellen potenzielle Intermediate bei der Hydratisierung dar und können durch eine doppelte Addition von Methanol an die C≡C-Dreifachbindung gebildet werden.^{10,35}

Die Acetale **24** bzw. **83** können als Folgeprodukt einer anti-Markovnikov-selektiven Hydratisierung in Methanol oder *iso*-Propanol durch Reaktion des Aldehyds **16** mit dem Lösungsmittel auftreten. Eine Reduktion des Substrats **15** zu 1-Undecanol (**84**) oder 10-Undecen-1-ol (**25**) ist durch Transferhydrierung über eine Metallhydrido-Spezies mit *iso*-Propanol als Wasserstoffdonor möglich.^{89,90,92} Die um ein Kohlenstoffatom kürzeren Nebenprodukte 1-Decanol (**20**) bzw. 9-Decen-1-ol (**21**) können nach Decarbonylierung eines Acylkomplexes (vgl. S. 4) durch Protonolyse oder β-Hydrideliminierung (vgl. S. 22) gebildet werden.^{21,29,30} Durch Isomerisierung terminaler Olefine können ebenfalls unterschiedliche interne Alkenisomere (**58**) als Folgeprodukte auftreten. Das Allenol **35** kann durch Isomerisierung des Substrats **15** entstehen.

2.3.2 Analyse des Substrats und Kontrollexperiment

Im Katalysatorscreening sollten nicht ausschließlich Hydratisierungs-, sondern auch Nebenprodukte identifiziert und quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurde einerseits das durch Kugelrohrdestillation gereinigte Substrat ¹H NMR-spektroskopisch auf darin enthaltene Verunreinigungen untersucht. Andererseits wurde ein Kontrollexperiment mit 10-Undecin-1-ol (**15**) in wässrigem Aceton in der Mikrowelle durchgeführt, um zu überprüfen, ob auch in Abwesenheit eines Katalysators Reaktionen des Alkins festgestellt werden können. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Die NMR-spektroskopische Analyse des Substrats (Eintrag 1) zeigte das Allenol **35** als Hauptverunreinigung mit einem Stoffmengenanteil von 0.8 mol%. Zudem wurden Spuren von Aldehyd **16** (0.1 mol%) und Alkanolen (0.2 mol%) beobachtet. Das Reaktionsgemisch des Mikrowellen-Kontrollexperiments (Eintrag 2) besaß eine annähernd identische Zusammensetzung, enthielt aber 1.0 mol% mehr Alkanole und 0.2 mol% mehr Aldehyd.

Tabelle 2.1: qNMR-Analyse des eingesetzten Substrats 10-Undecin-1-ol (**15**) und Kontrollexperiment ohne Katalysator.

Nr.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20^a [%]	21/25 [%]	58^b [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
1 ^c	98.3	0.1	0.0	0.8	0.2	0.0	0.0	0.0	99.4	100.0	0.6
2	97.1	0.3	0.0	0.8	1.2	0.0	0.0	0.0	99.4	99.5	0.1

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. ^aEnthält möglicherweise auch andere Alkanole. ^bRepräsentiert verschiedene interne Alkenisomere. ^cqNMR-Analyse einer Lösung von 10-Undecin-1-ol (124 μmol) und internem Standard **29** (60.7 μmol) in CDCl₃.

2.3.3 Evaluierung bekannter Katalysatorsysteme

Um die Mikrowellenmethodik zu validieren und ihre generelle Anwendbarkeit zu überprüfen, wurden verschiedene bekannte Katalysatorsysteme für die Markovnikov- und anti-Markovnikov-selektive Hydratisierung terminaler Alkine unter den Screening-Bedingungen evaluiert. Die Fragestellung lautete, ob die bekannten Katalysatoren unter den modifizierten Bedingungen des Mikrowellen-Screenings noch Aktivität zeigen und daher gefunden worden wären, wenn man auf diese Weise nach ihnen gesucht hätte.

Eine Übersicht der verwendeten Übergangsmetallverbindungen und Metall-Ligand-Kombinationen ist in Abbildung 2.4 und die Zusammenfassung der durchgeführten Hydratisierungsversuche in Tabelle 2.2 gezeigt.

Als Katalysator mit bekannter anti-Markovnikov-Regioselektivität wurde WAKATSUKIS Komplex CpRuCl(dppm)²¹ (**1**) im Mikrowellenscreening getestet. Hydratisierungen mit **1** werden typischerweise bei 100 °C für zwölf Stunden in *iso*-Propanol-Wasser (10:3) durchgeführt.²¹ Unter den Bedingungen des Screenings (160 °C, 15 min) konnte

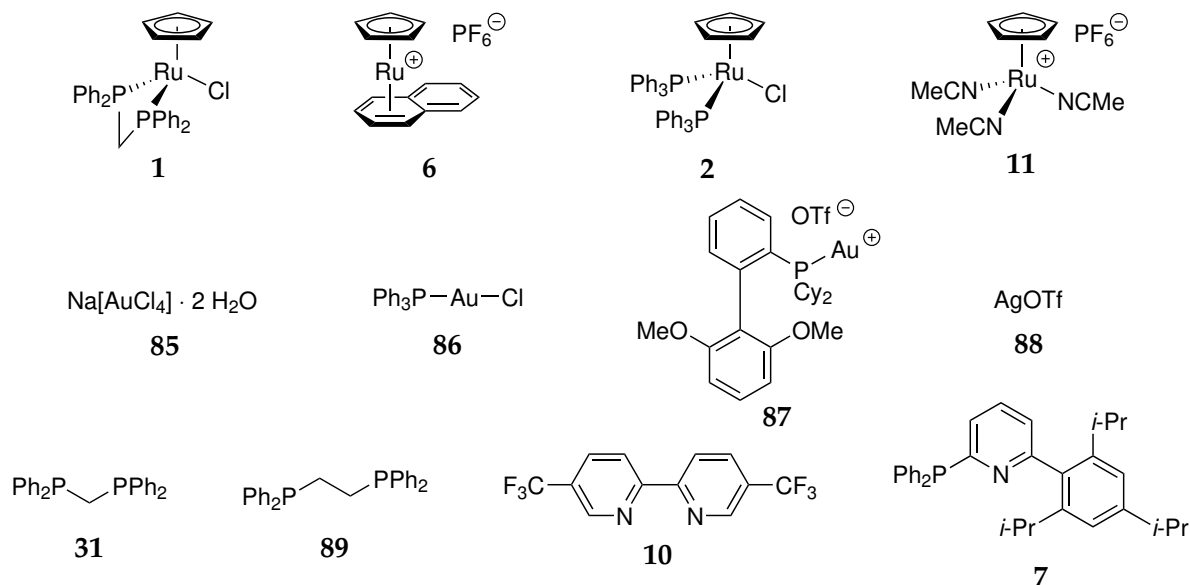
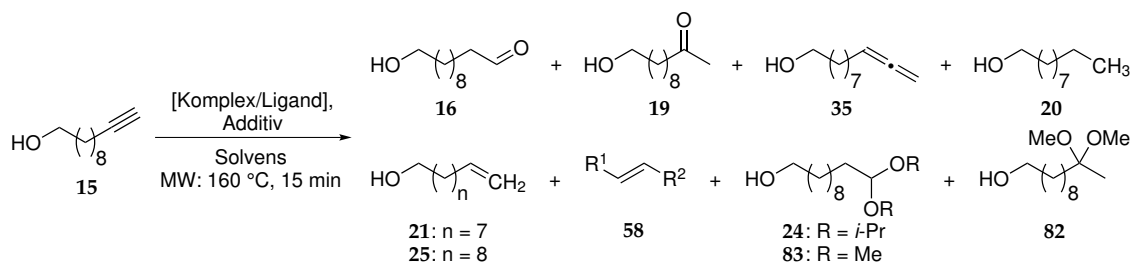


Abbildung 2.4: Übersicht zu den in Tabelle 2.2 aufgeführten Übergangsmetallkomplexen und Liganden.

bei einer Beladung von 4 mol% (Eintrag 1) in *iso*-Propanol–Wasser (10:3) ein praktisch vollständiger Umsatz des Substrats **15** unter Bildung von knapp 90 mol% des Hydratisierungsprodukts **16** erzielt werden. Als Nebenprodukte der Reaktion wurden vorrangig 1-Decanol (**20**) sowie geringe Mengen (<1 mol%) des Methylketons **19**, terminaler Olefine (**21** bzw. **25**) und des Di-*iso*-propylacetals **24** NMR-spektroskopisch detektiert. Im Vergleich zur thermischen Hydratisierung von **15** bei niedrigerer Temperatur (80 °C) und deutlich längerer Reaktionszeit (24 Stunden, vgl. Abschnitt 1.3.3.2), wurden im Screeningexperiment bei hohen Temperaturen annähernd identische Resultate hinsichtlich Produktspektrum und -verteilung in kürzerer Zeit (15 Minuten) erhalten. Der Versuch mit einer reduzierten Katalysatorbeladung von 2 mol% **1** zeigte zwar einen geringeren Umsatz (62.5%), jedoch ist mit über 50 mol% des Aldehyds **16** unzweifelhaft die katalytische Aktivität des Komplexes erkennbar. Entsprechend der niedrigeren Beladung waren die Anteile der Nebenprodukte geringfügig niedriger.

Da es für ein Katalysatorscreening zweckmäßiger ist Metallprecursor-Ligand-Kombinationen zu testen, wurde das Katalysatorsystem ebenfalls unter *in situ*-Bedingungen mit einem 1:1-Gemisch aus einem Ruthenium-Vorläufer und einem chelatisierenden Phosphanliganden untersucht (Einträge 3-5). Beispiele für bekannte *in situ*-Katalysatorsysteme sind das Ru-ARPYPHOS- ($[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ bzw. $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2 +$ ambifunktionaler P,N-Ligand)^{23,32,33} oder HERZONS System ($[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ bzw.

Tabelle 2.2: Evaluierung bekannter Katalysatoren für die Markovnikov- und anti-Markovnikov-selektive Hydratisierung terminaler Alkine unter Mikrowellenbedingungen.

Nr.	Komplex (Äq.)	Ligand, Additiv (Äq.)	Lsm. ^a	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 ^b [%]	20 ^c [%]	21/25 [%]	58 ^d [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
1	1 (0.04)	-	A	0.6	89.3	0.4	0.5	4.0	0.5	0.0	0.8	96.1	98.8	2.7
2	1 (0.02)	-	A	37.5	53.8	0.3	0.7	2.5	0.0	0.0	0.4	95.2	99.5	4.3
3	6 (0.04)	dppm (0.04)	A	0.0	90.4	0.3	0.0	3.5	0.0	0.0	1.8	96.0	100.4	4.4
4	2 (0.04)	dppm (0.04)	A	95.4	0.6	0.1	0.8	1.2	0.0	0.0	0.0	98.1	99.6	1.5
5	6 (0.04)	dppe (0.04)	A	44.6	48.6	0.5	0.6	2.1	1.1	0.0	2.7	100.2	100.9	0.7
6	2 (0.02)	ISIPHOS (0.02)	B	0.0	96.1	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	96.4	98.1	1.7
7	2 (0.02)	ISIPHOS (0.02)	C	79.2	13.2	0.0	0.6	3.2	0.8	0.0	0.0	97.0	100.4	3.4
8	11 (0.04)	(CF ₃) ₂ -Bipy (0.04)	C	0.0	94.4	0.9	0.0	2.8	0.5	0.0	0.0	98.6	99.0	0.4
9	11 (0.04)	(CF ₃) ₂ -Bipy (0.04)	B	0.0	91.9	2.0	0.5	2.9	0.6	0.0	0.0	97.9	98.5	0.6
10	85 (0.02)	-	D	37.8	0.5	52.9	0.8	1.0	0.0	0.0	0.8	93.8	97.6	3.8
11	86 (0.02)	-	D	56.1	0.4	41.7	0.8	0.8	0.0	0.0	0.4	100.2	99.7	-0.5
12	87 (0.02)	-	D	0.0	0.4	95.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.5	97.7	97.2	-0.5
13	88 (0.02)	-	D	63.5	0.3	33.5	0.8	1.0	0.0	0.0	0.5	99.6	99.9	0.3

Reaktionsbedingungen: Alkin: 50 µL, 0.26 mmol; Katalysator/Ligand: 2–4 mol%, Äquivalente bezogen auf das Substrat sind in Klammern angegeben; MW: 160 °C, 15 min. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (29) bestimmt. ^aA: 2-Propanol–H₂O (10:3 (v/v)), B: Aceton–H₂O (4:1 (v/v)), C: NMP–H₂O (4:1 (v/v)), D: Methanol–H₂O (4:1 (v/v)). ^bDas Allenol 35 ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten. ^cEnthält möglicherweise auch andere Alkanole. ^dRepräsentiert verschiedene interne Alkenisomere.

[CpRu(MeCN)₃]PF₆ + Bipyridinligand)²⁴.

Während mit dem kationischen Naphthalinkomplex [CpRu(C₁₀H₈)]PF₆ (6) als Präkatalysator und dppm (31) als Ligand (Eintrag 3, jeweils 4 mol%) annähernd identisch gute Ergebnisse erzielt werden konnten wie mit 4 mol% des wohldefinierten dppm-Komplexes 1, konnte mit dem neutralen Komplex CpRuCl(PPh₃)₂ (90) als Vorläufer unter ansonsten identischen Bedingungen überraschenderweise keine katalytische Aktivität festgestellt werden. Zwar ist 90 nicht katalytisch aktiv, jedoch wäre aufgrund der Synthese von CpRuCl(dppm)⁴⁶ (1) aus 90 und dppm (31) zu erwarten, dass 1 *in situ* entsteht und daher Aktivität auftritt. Das Ergebnis lässt vermuten, dass unter den Reaktionsbedingungen ein katalytisch inaktiver Komplex entsteht. Mög-

lich wäre eine koordinativ gesättigte Rutheniumspezies mit drei Phosphanliganden. Eine Kombination aus dem kationischen Komplex **6** und Phosphanligand dppe (**89**) als Katalysator (Eintrag 5) zeigte entsprechend der geringeren katalytischen Aktivität von CpRuCl(dppe) (**73**) verglichen mit dem analogen dppm-Komplex²¹ **1** einen geringeren Umsatz. Hinsichtlich des Produktspektrums konnten keine signifikanten Unterschiede zu Eintrag 3 festgestellt werden, jedoch wurden geringfügig mehr Acetal **24** und terminale Olefine (**21** bzw. **25**) und gleichzeitig etwas weniger 1-Decanol gebildet.

Hydratisierungen mit dem Ru-ARPYPHOS-Katalysatorsystem^{23,32,33} (Literaturbedingungen: Aceton–Wasser 4:1 (v/v), 65 °C, 3 h) wurden im Mikrowellenscreening unter *in situ*-Bedingungen (Präkatalysator: CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**), Ligand: ISIPHOS (**7**), Beladung je 2 mol%) sowohl gemäß der Literatur in Aceton–Wasser (Eintrag 6) als auch in dem von HERZON bevorzugten Solvensgemisch NMP–Wasser 4:1 (v/v)^{24,109} (Eintrag 7) getestet. Im ersten Fall konnte ein vollständiger Umsatz des Alkins bei exzellenter Selektivität erzielt werden, während im zweiten Fall nur eine geringe katalytische Aktivität (6.6 *turnovers*) beobachtet wurde.

Laut der Originalliteratur²⁴ wird 10-Undecin-1-ol (**15**) mit HERZONS Katalysatorsystem in NMP–Wasser bei 25 °C in 24 Stunden zum Aldehyd **16** umgesetzt. Im Mikrowellenscreening wurde die Hydratisierung von **15** mit dem Katalysator unter *in situ*-Bedingungen (Präkatalysator: [CpRu(MeCN)₃]PF₆ (**11**), Ligand: 5,5'-(CF₃)₂-Bipyridin (**10**), Beladung je 4 mol%) in zwei unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen untersucht. Sowohl in NMP–Wasser (Eintrag 8) als auch in Aceton–Wasser (Eintrag 9) konnten vollständige Umsätze des Substrats festgestellt werden, wobei sich im ersten Fall mit 105:1 eine bessere Regioselektivität der Reaktion zeigte als im zweiten Fall (46:1). Weitere Nebenprodukte wie 1-Decanol oder terminale Olefine wurden in praktisch identischen Mengen gebildet.

Als Katalysator mit typischer Markovnikov-Regioselektivität wurde das Gold(III)-Salz NaAuCl₄^{110,111} (**85**) im Mikrowellen-Setup in wässrigem Methanol untersucht (Eintrag 10). Aliphatische Alkine werden gemäß der Originalvorschrift in siedendem Methanol–Wasser (Verhältnis 10:1) innerhalb von einer Stunde in die korrespondierenden Ketone überführt.¹¹¹ Zwar wurde unter den Bedingungen des Screenings bei höherer Temperatur und kürzerer Reaktionszeit kein vollständiger Umsatz des Alkins **15** erreicht, dennoch ist die katalytische Aktivität von **85** anhand von gut

50 mol% des Methylketons **19** im Reaktionsgemisch erkennbar. Nebenprodukte wie Dimethylacetal **83**, 1-Decanol oder der Aldehyd **16** waren zu jeweils ≤ 1 mol% enthalten. Ein bekanntes Problem bei der Hydratisierung mit Gold(III)-Verbindungen ist die Deaktivierung des Katalysators durch Reduktion zu elementarem Gold,³⁵ die eine mögliche Erklärung für den vergleichsweise geringen Umsatz liefert.

Die neutralen Gold(I)-Komplexe $\text{AuX}(\text{PPh}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3$) erfordern für gewöhnlich eine Aktivierung durch Cokatalysatoren wie Silbersalze oder Säuren, um ein katalytisch aktives $(\text{L})\text{Au}^+$ -Kation zu generieren.^{8,10,35,112,113} Im Hydratisierungsversuch mit dem neutralen Gold(I)-Komplex $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ ³⁵ (**86**, Eintrag 11) wurden auch ohne Cokatalysator über 40 mol% des Ketons **19** gebildet. Dies zeigt, dass die für eine Katalyse notwendige Dissoziation von **86** im polaren Medium bei hohen Temperaturen im Mikrowellenreaktor auch ohne Additiv erreicht werden kann.

Mit 2 mol% des kationischen Gold(I)-Komplexes $[(\text{SPhos})\text{Au}]\text{OTf}$ (**87**, SPhos = 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl), der keine zusätzliche Aktivierung benötigt,¹⁰ wurde das Substrat **15** nahezu vollständig selektiv in das Methylketon **19** überführt (Eintrag 12). Geringe Mengen des Dimethylacetals **83**, des Aldehyds **16** und Decanol wurden als Nebenprodukte beobachtet.

In der Literatur wurden die Silberverbindungen AgSbF_6 , AgPF_6 , AgNO_3 , AgBF_4 und AgOTf als Katalysatoren der Alkinhydratisierung beschrieben.¹¹ Darunter besitzen die zwei erstgenannten die höchste Aktivität. Die Katalysen werden typischerweise mit 10 mol% des Silbersalzes durchgeführt.¹¹ Im Rahmen des Mikrowellen-Screenings wurde AgOTf (**88**, Eintrag 13) getestet. Mit einer im Vergleich zur Literatur geringeren Beladung von 2 mol% **88** wurden immerhin 33.5 mol% Keton **19** gebildet, was 16.8 *turnovers* entspricht. Die Analyse der Nebenprodukte deckt sich mit den vorangegangenen Experimenten der Gold-Katalysen.

Die in Tabelle 2.2 zusammengefassten Ergebnisse der Evaluierung einiger bekannter Hydratisierungskatalysatoren mit Markovnikov- und anti-Markovnikov-Selektivität zeigen, dass die bekannten Aktivitäten unter den gegebenen Bedingungen im Mikrowellen-Setup bei hoher Temperatur und geringer Reaktionszeit gefunden werden können. Eine exakte Einhaltung von Literaturbedingungen ist nicht zwingend notwendig, da auch durch den Einsatz von Präkatalysator und Ligand anstelle eines wohldefinierten Komplexes als Katalysator oder die Verwendung von alternativen Lösungsmittelgemischen Positivresultate erzeugt werden konnten (Ausnahme: Eintrag 4), auch wenn der Anteil des gewünschten Produkts im Reaktionsgemisch in

manchen Fällen bei ≤ 30 mol% lag.

Die Wiederfindung des Substrats relativ zu eingesetztem Alkin lag in allen Experimenten bei Werten zwischen 94 und 100 mol%, was bestätigt, dass die ^1H NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode zur gleichzeitigen Detektion und Quantifizierung der Reaktionskomponenten darstellt und das Vorgehen bei der Aufarbeitung der Reaktionsproben zur Analyse zweckdienlich ist.

Insgesamt ist die angewendete Methodik gut geeignet, um ein schnelles und effizientes Screening verschiedener Übergangsmetallverbindungen und Liganden durchzuführen.

2.3.4 Screening zur Identifizierung neuer Katalysatorsysteme

Nach Validierung der experimentellen und analytischen Methodik sollten im nächsten Schritt neue Katalysatoren für die Hydratisierung terminaler Alkine identifiziert werden. Bei der rutheniumkatalysierten Addition von Wasser an terminaler Alkine zu Aldehyden nehmen Vinylidenintermediate eine zentrale Rolle ein.^{25,31,114} Aus diesem Grund wurden bevorzugt Zentralmetalle in das Screening einbezogen, die eine bekannte Vinylidenchemie besitzen. In den Hydratisierungsversuchen wurden diverse Übergangsmetallverbindungen und Metallvorläufer-Ligand-Kombinationen als potenzielle Katalysatorsysteme eingesetzt und das Produktspektrum der Reaktionen analysiert. Im Rahmen des Mikrowellenscreenings wurden verschiedene Liganden aus unterschiedlichen Ligandklassen verwendet, die in Abbildung 2.5 dargestellt sind.

Als Vertreter der monodentaten Phosphanliganden wurden Triphenylphosphan (**30**), Tri-*n*-butylphosphan (**91**), Tri-*iso*-propylphosphit (**92**) und Dimethylphosphinoxid (Men_2POH , **93**) verwendet, die sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Substituenten in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Zur qualitativen Beschreibung dieser Eigenschaften werden der von TOLMAN definierte sterische Parameter Θ und der elektronische Parameter ν verwendet.¹¹⁵ Unter den monodentaten Phosphanliganden nimmt Men_2POH eine gewisse Sonderstellung ein, da ebenfalls eine pseudo-bidentate Koordination über zwei durch eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpfte Liganden an das Metallzentrum möglich ist (vgl. Abbildung 2.6).

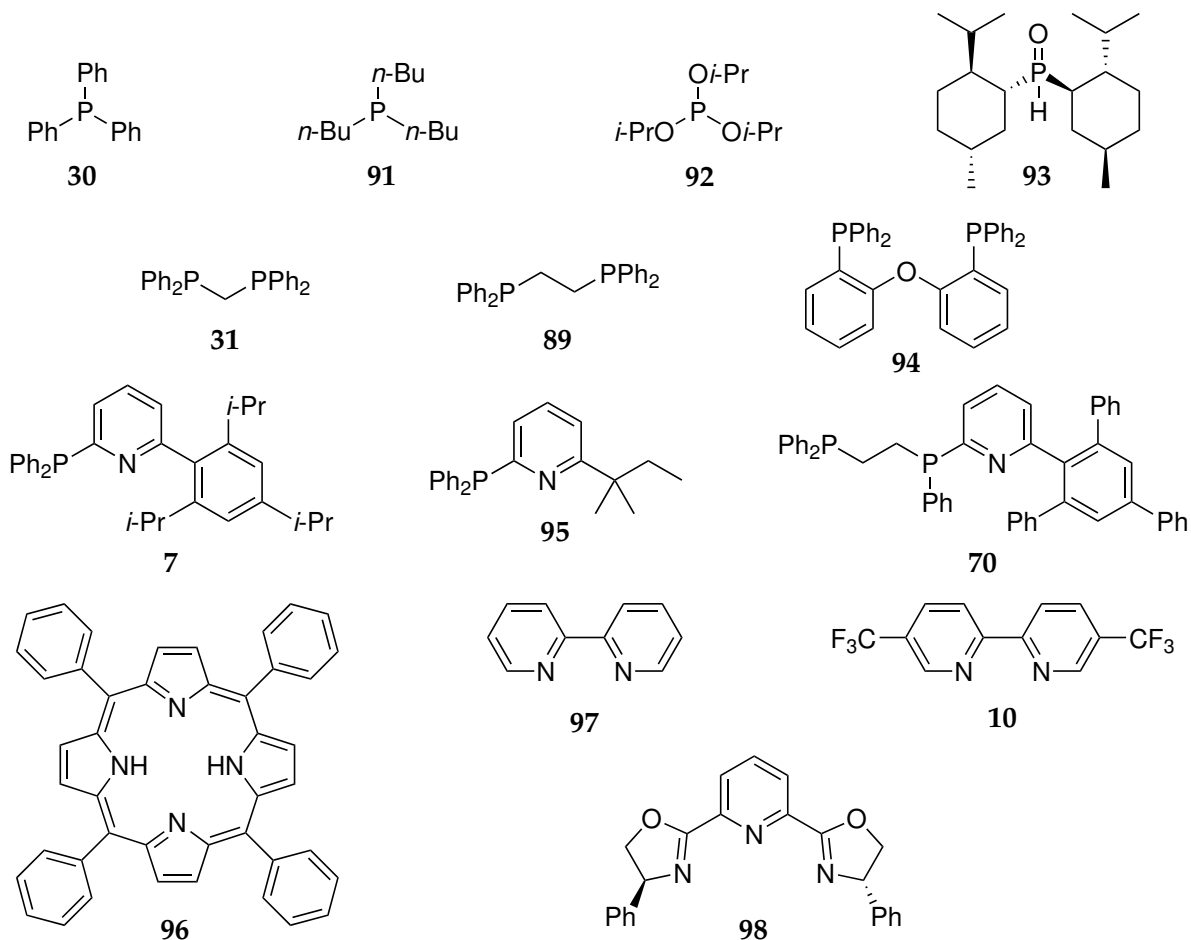


Abbildung 2.5: Übersicht zu den im Mikrowellenscreening verwendeten Liganden.



Abbildung 2.6: Monodentate und pseudo-bidentate Koordination von Dimethylphosphin-oxid an einem Metallzentrum (Men = Menthyl).

Die bidentaten Phosphanliganden dppm (31), dppe (89) und Bis[2-diphenylphosphino]phenyl]ether (DPEPhos, 94) besitzen aufgrund der unterschiedlichen Ligandrückgrate verschiedene natürliche Bisswinkel (P–M–P-Bindungswinkel).^{116,117} Ebenso unterscheidet sich die Ringgröße des Chelats, das vom Liganden mit dem Metallzentrum gebildet wird.

Die Aza-aryl-phosphan- (AZARYPHOS)-Liganden³² ISIPHOS (**7**) und 6-*tert*-Amyl-2-diphenylphosphinopyridin (TAMPYPHOS, **95**) sind P-N-Liganden, die sowohl einzähnig über den Phosphor am Metallzentrum koordinieren, aber auch unter Beteiligung des Pyridin-Stickstoffs ein Chelat bilden können.³² Der Ligand **70** verfügt zusätzlich über ein dppe-basiertes Rückgrat, was im Vergleich zu **7** und **95** zudem die Bildung eines P–M–P-Chelats ermöglicht.

Neben reinen Phosphan- und P-N-Liganden wurden auch chelatisierende Stickstoffliganden verwendet. Neben Bipyridin (**97**) und 5,5'-(CF₃)₂-Bipyridin (**10**) als zweizählige wurden mit 2,6-Bis[(4*S*)-4-phenyl-2-oxazoliny]pyridin (Ph-PyBox, **98**) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (TPP, **96**) auch drei- und vierzählige Liganden im Screening eingesetzt.

Bis(diphenylphosphino)alkyl-,^{21,26} AZARYPHOS-^{23,32,33} und Bipyridinliganden²⁴ stellen in Verbindung mit einem [CpRu]⁺-Fragment aktive Katalysatoren für die anti-Markovnikov-selektive Hydratisierung terminaler Alkine dar. [CpRu(L₂)X]-Komplexe mit verschiedenen chelatisierenden Stickstoffliganden (L₂) wurden von WAKATSUKI in der Hydratisierung von 1-Octin (**99**) untersucht.¹¹⁸ Die höchste Aktivität (94% Umsatz) wurde mit einem aus Valin abgeleiteten PyBox-Liganden beobachtet.¹¹⁸

Bei der Markovnikov-Hydratisierung terminaler Alkine findet Triphenylphosphan (**30**) als Ligand bei der Goldkatalyse Anwendung,³⁵ Tri-*iso*-propylphosphit (**92**) in Verbindung mit Iridium als Zentralmetall in Gegenwart chloridhaltiger Lewisäuren.¹¹⁹ Wasserlösliche Porphyrine können als Liganden für Cobalt eingesetzt werden.¹⁷

In Abbildung 2.7 ist eine Übersicht der verschiedenen Additive gezeigt, die während des Screenings zum Einsatz kamen. Insbesondere bei der Markovnikov-selektiven, katalytischen Hydratisierung von Alkinen zu Ketonen werden sehr häufig Lewis- oder Brønstedt-Säuren als Cokatalysatoren verwendet. Diese können im Fall von Gold beispielsweise dazu genutzt werden eine katalytisch aktive Spezies aus einem Metallvorläufer zu generieren³⁵ oder eine Katalysatordeaktivierung durch Reduktion von Au(I) zu Au(0) zu verhindern.³⁶ Ferner kann durch ein Säureadditiv eine Steigerung der Lewis-Acidität des Metallzentrums bewirkt werden und dadurch möglicherweise die Koordination des Alkins, der Angriff des Nucleophils auf die C≡C-Dreifachbindung, oder die Protodemetallierung vereinfacht werden.¹²⁰

Im Screening wurden Camphersulfonsäure (CSA, **100**), Pivalinsäure (PivOH, **101**), Trifluoressigsäure (TFA, **102**), Picolinsäure (**103**) und Nicotinsäure (**104**) als Säuread-

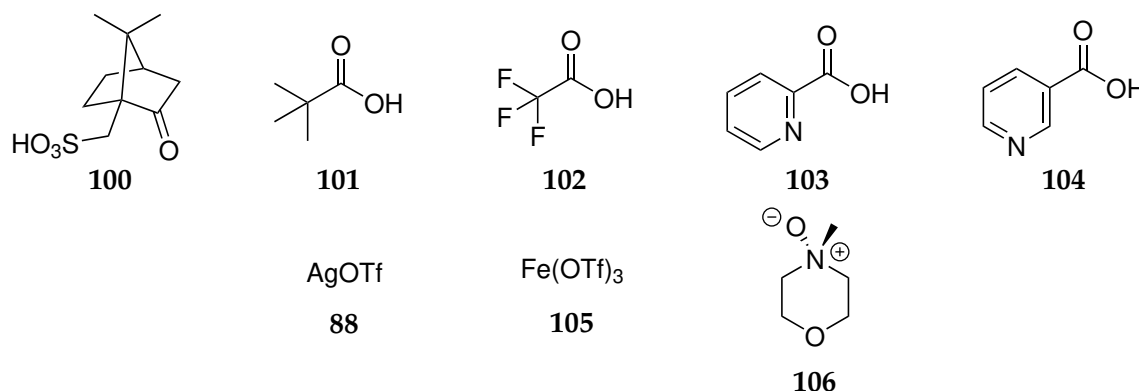


Abbildung 2.7: Übersicht zu den im Mikrowellenscreening verwendeten Additiven.

ditive verwendet. Die letzteren beiden können über das freie Elektronenpaar am Pyridylstickstoff ebenfalls eine Koordination mit dem Zentralmetall eingehen. Außerdem wurden Silber- (88) und Eisen(III)triflat (105) als Mittel zur Halogenidabstraktion und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO, 106) als Oxidans eingesetzt.

2.3.4.1 Gruppe 7: Mangan, Technetium, Rhenium

Bislang existieren keine Katalysatoren für die Alkinhydratisierung mit Elementen der Gruppe 7. In der Literatur sind aber verschiedenste Vinylidenkomplexe mit Mangan und Rhenium als Zentralmetall bekannt,⁶⁸ wodurch sie für Katalysatorscreening interessant erscheinen.

Die im Screening untersuchten Übergangsmetallverbindungen von Mangan und Rhenium sind in Abbildung 2.8 dargestellt und die Ergebnisse der Mikrowellen-assistierten Katalyseversuche in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

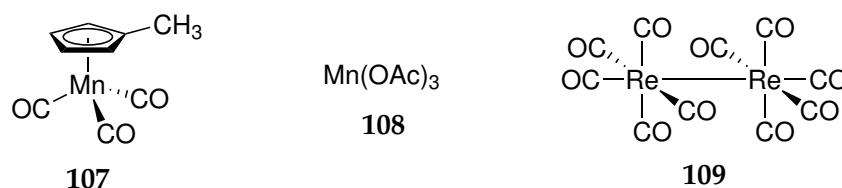


Abbildung 2.8: Übersicht zu den in Tabelle 2.3 aufgeführten Übergangsmetallverbindungen.

(Methylcyclopentadienyl)mangantricarbonyl (MMT, 107), das in Kraftstoffen als Antiklopffmittel zugesetzt wurde,¹²¹ wurde als potentieller Katalysator bzw. Katalysa-

Tabelle 2.3: Screening von Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 7: Mangan, Technetium, Rhenium.

Nr.	Komplex (Äq.)	Ligand, Additiv (Äq.)	Lsm. ^a	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 ^b [%]	20 ^c [%]	21/25 [%]	58 ^d [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
1	107 (0.04)	-	B	99.3	0.0	0.0	0.8	0.6	0.0	0.0	0.0	100.7	101.2	0.5
2	107 (0.04)	-	D	98.7	0.0	0.0	0.8	1.1	0.0	0.0	0.0	100.6	100.8	0.2
3	107 (0.04)	ISIPHOS (0.04)	D	96.1	0.0	0.0	0.3	0.9	0.0	0.0	0.0	97.3	100.9	3.6
4 ^e	107 (0.04)	dppe (0.04), NMO (1.14)	D	99.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	101.0	101.0	0.0
5	108 (0.04)	TPP (0.04), CSA (0.10)	D	99.3	0.0	0.0	0.8	1.0	0.0	0.0	0.0	101.1	101.3	0.2
6	109 (0.02)	-	D	91.2	0.2	1.1	0.8	0.8	0.0	0.0	0.1	94.1	97.4	3.3

Reaktionsbedingungen: Alkin: 50 µL, 0.26 mmol; Katalysator/Ligand: 2–4 mol%, Äquivalente bezogen auf das Substrat sind in Klammern angegeben; MW: 160 °C, 15 min. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. ^aA: 2-Propanol–H₂O (10:3 (v/v)), B: Aceton–H₂O (4:1 (v/v)), C: NMP–H₂O (4:1 (v/v)), D: Methanol–H₂O (4:1 (v/v)). ^bDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten. ^cEnthält möglicherweise auch andere Alkanole. ^dRepräsentiert verschiedene interne Alkenisomere. ^eDie Signale im NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs waren stark verbreitert.

torvorläufer untersucht. Vinylidenkomplexe des Typs Cp(CO)₂Mn=C=CHR sind bereits literaturbekannt und können aus dem Tricarbonyl-Vorläufer mit terminalen Alkinen dargestellt werden.^{122,123}

Hydratisierungsversuche mit MMT (4 mol%) wurden zunächst ohne zusätzliche Liganden in Aceton–Wasser (Eintrag 1) und Methanol–Wasser (Eintrag 2) durchgeführt, jedoch konnte in beiden Fällen keine Umsetzung des Substrats **15** festgestellt werden. Weitere Experimente mit den Liganden ISIPHOS (**7**, Eintrag 3) oder dppe (**89**) in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge NMO als Oxidans (Eintrag 4) zeigten keine Verbesserung, ebenso wie ein Versuch mit Mangan(III)acetat (4 mol%) als Metallvorläufer, äquivalenter Mengen TPP als Ligand und CSA (0.1 Äq.) als Säureadditiv (Eintrag 5).

Als einzige Rheniumverbindung wurde der dimere Carbonylkomplex Re₂(CO)₁₀ (**109**) mit einer Beladung von 2 mol% (entspricht 4 mol% Re) in Methanol–Wasser getestet. Im Reaktionsgemisch wurden neben unreaktiertem Alkin nur sehr geringe Mengen

des Methylketons **19** und 1-Decanol sowie Spuren des Aldehyds und des Acetals **83** beobachtet. Das Verhältnis von Keton zu Aldehyd entspricht einer Regioselektivität von 5.5:1, jedoch liegt die beobachtete Menge an Aldehyd im Rahmen dessen, was im Edukt als Verunreinigung vorliegt und kann somit nicht einer Alkinhydratisierung zugeschrieben werden.

2.3.4.2 Gruppe 8: Eisen, Ruthenium, Osmium

Während Ruthenium zu den prominentesten Elementen im Bereich der Alkinhydratisierung zählt, existieren in der Literatur nur einige wenige Berichte zu eisenkatalysierten Reaktionen, die ausnahmslos unter Markovnikov-Selektivität verlaufen. Zum Einsatz kommen vor allem Eisen(II)- oder Eisen(III)chlorid in Gegenwart von Co-Katalysatoren wie Methansulfonsäure (MsOH) oder Silbersalzen wie AgNTf_2 .^{124–127} Jedoch werden in allen Reaktionen Additionsprodukte des Alkins mit Brønstedt-Säuren wie HCl, HNTf₂ oder MsOH als Nebenprodukte beobachtet. Diese lassen in Kombination mit dem Umstand, dass die Reaktionen an ein saures Milieu gebunden sind und durch Basen gestört werden, indirekt darauf schließen, dass die Reaktionen tatsächlich durch die Brønstedt-Säuren katalysiert werden und die Ketone aus der Hydrolyse der Addukte hervorgehen.^{124–127}

Osmium-Katalysatoren sind für die Hydratisierung von Alkinen nicht bekannt.

Ein Überblick über die evaluierten Übergangsmetallverbindungen von Eisen, Ruthenium und Osmium ist in Abbildung 2.9 gezeigt und die Ergebnisse der Hydratisierungsversuche in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

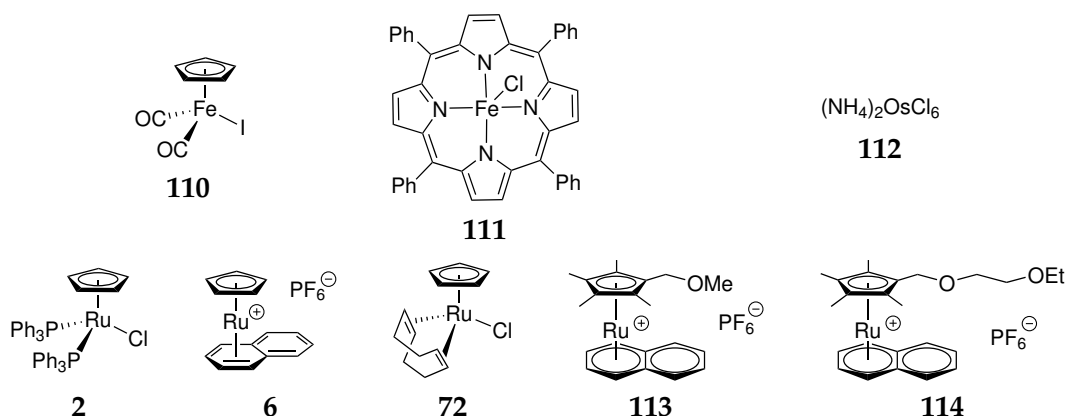
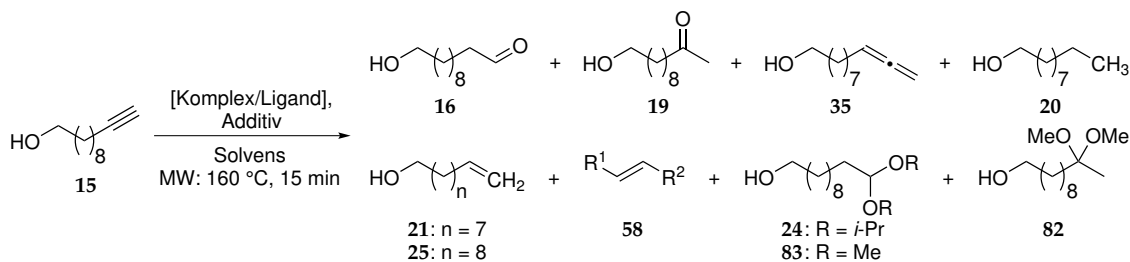


Abbildung 2.9: Übersicht zu den in Tabelle 2.4 aufgeführten Übergangsmetallkomplexen.

Tabelle 2.4: Screening von Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 8: Eisen, Ruthenium, Osmium.

Nr.	Komplex (Äq.)	Ligand, Additiv (Äq.)	Lsm. ^a	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 ^b [%]	20 ^c [%]	21/25 [%]	58 ^d [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
1	110 (0.04)	ISIPHOS (0.04), CSA (0.10), NMO (1.16)	D	97.9	0.0	0.0	0.7	0.3	0.0	0.0	0.1	99.0	99.0	0.0
2	111 (0.02)	CSA (0.10)	D	98.6	0.0	0.7	0.8	0.7	0.0	0.0	0.1	100.9	100.3	-0.6
3	-	CSA (0.10)	D	98.2	0.0	0.4	0.9	0.4	0.0	0.0	0.1	100.0	100.5	0.5
4	2 (0.04)	-	A	82.7	2.6	0.6	0.3	5.1	1.4	1.2	0.0	98.9 ^e	98.9	0.0
5	6 (0.02)	Bipy (0.02)	B	67.1	20.2	4.5	4.0	3.4	0.0	0.0	0.0	99.2	100.9	1.7
6	6 (0.02)	Ph-PyBox (0.02)	B	74.2	20.6	0.2	0.2	1.9	0.8	0.0	0.4	98.3	100.1	1.7
7	6 (0.02)	dppe-TRIPP (0.02)	A	69.6	19.0	0.0	0.3	4.3	0.9	0.0	0.0	94.1	97.3	3.2
8	6 (0.04)	Men ₂ POH (0.08)	B	66.9	0.9	0.0	0.0	1.3	0.0	1.8	0.0	70.9	94.7	23.8
9	72 (0.02)	Ph-PyBox (0.02)	D	83.3	2.2	1.0	0.4	2.5	0.0	0.0	2.0	91.4	94.7	3.3
10	113 (0.02)	ISIPHOS (0.02)	B	87.4	0.8	0.0	0.4	2.1	1.3	1.2	0.0	93.2	101.9	8.7
11	113 (0.02)	dppm (0.02)	B	93.8	0.4	0.0	0.6	1.3	0.3	0.2	0.0	96.6	101.2	4.6
12	114 (0.02)	ISIPHOS (0.02)	B	85.2	0.9	0.0	0.5	1.8	1.5	1.5	0.0	91.4	100.9	9.5
13	114 (0.02)	dppm (0.02)	B	95.8	0.4	0.0	0.8	1.2	0.1	0.2	0.0	98.5	100.6	2.1
14	112 (0.05)	-	A	0.0	1.1	6.2	0.0	5.9	39.2	29.4	0.0	81.8	99.2	17.4
15	112 (0.05)	-	B	35.6	1.0	9.6	0.1	4.1	23.7	17.3	0.0	91.4	97.6	6.2
16	112 (0.05)	-	C	47.7	2.1	4.9	0.1	5.9	13.5	12.7	0.0	86.9	96.9	10.0
17	112 (0.05)	-	D	32.6	0.4	13.1	0.0	5.9	12.5	10.2	0.9	75.6	94.8	19.2

Reaktionsbedingungen: Alkin: 50 μ L, 0.26 mmol; Katalysator/Ligand: 2–5 mol%, Äquivalente bezogen auf das Substrat sind in Klammern angegeben; MW: 160 $^{\circ}$ C, 15 min. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. ^aA: 2-Propanol–H₂O (10:3 (v/v)), B: Aceton–H₂O (4:1 (v/v)), C: NMP–H₂O (4:1 (v/v)), D: Methanol–H₂O (4:1 (v/v)). ^bDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten. ^cEnthält möglicherweise auch andere Alkanole. ^dRepräsentiert verschiedene interne Alkenisomere. ^eEnthält 5.0 mol% Undecan-1,11-diol (**22**).

Im Mikrowellenscreening wurden der Halbsandwich-Komplex CpFeI(CO)₂ (**110**) in Gegenwart von 10 mol% CSA und stöchiometrischer Mengen NMO (Eintrag 1) und der Tetraphenylporphyrin-Komplex FeCl(TPP) (**111**) in Gegenwart von 10 mol% CSA (Eintrag 2) als potentielle Eisenkatalysatoren in Methanol–Wasser untersucht. In beiden Fällen konnte praktisch keine Reaktion des Alkins festgestellt werden. Während mit Komplex **110** gar kein Hydratisierungsprodukt beobachtet werden konnte, zeig-

te das Reaktionsgemisch des Experiments mit Komplex **111** zumindest 0.8 mol% des Methylketons **19**. Ein Kontrollexperiment mit CSA ohne Metallverbindung (Eintrag 3) ergab ein praktisch identisches Ergebnis.

Obwohl mit Ruthenium bereits verlässliche und effiziente Katalysatorsysteme für die anti-Markovnikov-selektive Alkinhydratisierung existieren, wurden einige alternative Liganden und Metallvorläufer im Screening getestet. Auch die Reaktion in Gegenwart von 4 mol% des katalytisch inaktiven Komplexes $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) wurde in *iso*-Propanol–Wasser (Eintrag 4) unter Mikrowellen-Bedingungen untersucht. Die Analyse des Reaktionsgemischs zeigte vorrangig unreaktiertes Substrat **15**, daneben geringe Mengen des Aldehyds **16** und Methylketons, 1-Decanol (**20**) sowie terminale Olefine (**21/25**) und interne Alkenisomere (**58**). Des Weiteren wurden 5.0 mol% 1,11-Undecandiol (**22**) festgestellt. Eine Deaktivierung des Katalysators durch Decarbonylierung auf Stufe einer Acylspezies unter Bildung des Carbonylkomplexes $\text{CpRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (**3**) ist bekannt.^{28,31} In Abschnitt 1.3.3.8 konnte gezeigt werden, dass die Komplexe **2** und **3** katalytische Aktivität in der Transferhydrierung besitzen. Das Produktspektrum des Hydratisierungsversuchs mit **2** lässt auf eine Kombination aus Decarbonylierung und Transferhydrierung schließen.

Der Hydratisierungsversuch mit einem 1:1-Gemisch von $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**6**) und 2,2'-Bipyridin (**97**) generierte 20.2 mol% des anti-Markovnikov- und 4.5 mol% des Markovnikov-Produkts, entsprechend einer Selektivität von **16:19** = 4.5:1. Zudem wurde eine Isomerisierung des Alkins zum Allenol **35** als Nebenreaktion beobachtet. Bei der Verwendung des dreizähligen Liganden Ph-PyBox (**98**, Eintrag 6) wurden vergleichbare Mengen des Aldehyds **16** bei besserer Selektivität (**16:19** = 103:1) gebildet. Die Anteile der weiteren Nebenprodukte waren ebenfalls geringer.

Der Einsatz von PyBox-Liganden in der rutheniumkatalysierten Alkinhydratisierung wurde von WAKATSUKI in einem japanischen Patent beschrieben.¹¹⁸ Komplexe aus $\text{CpRuCl}(\text{COD})^{49}$ (**72**) bzw. $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (**11**) und dem *iso*-Propyl-substituierten Liganden *i*-Pr-PyBox zeigten katalytische Aktivität bei der Hydratisierung von 1-Octin (**99**) zu 1-Octanal (**115**).¹¹⁸ In Gegenwart des neutralen Komplexes wurde unter den Reaktionsbedingungen (*i*-PrOH–H₂O (2.5 : 0.75), 100 °C, 12 h) ein höherer Umsatz (94%) erzielt als mit dem kationischen Komplex (82%).¹¹⁸

Eine Kombination aus äquimolaren Mengen $\text{CpRuCl}(\text{COD})$ (**72**) und Ph-PyBox (**98**) in Methanol–Wasser (Eintrag 9) zeigte im Mikrowellenscreening jedoch nur sehr geringe Mengen der Hydratisierungsprodukte **16** und **19**. Die geringe Aktivität ist ver-

mutlich die Konsequenz des verwendeten Lösungsmittelgemischs. Durch die höhere Nukleophilie von Methanol gegenüber *iso*-Propanol besteht die Möglichkeit einer Katalysatordeaktivierung durch Addition von Methanol an eine intermediär gebildete Vinylidenspezies.

Bei Verwendung des ambifunktionellen Kombinationsliganden dppe-TRIPP (**70**) mit CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) als Metallprecursor in *iso*-Propanol–Wasser (Eintrag 7) konnte mit 9.5 *turnovers* eine gewisse Aktivität festgestellt werden, jedoch ist das System weniger effizient als die Kombination aus **2** und dppe (12.2 *turnovers*; vgl. Tab. 2.2) Men₂POH (**93**, Eintrag 8) zeigte sich nicht als geeigneter Ligand für die Alkinhydratisierung. Die Reaktion brachte nur Spuren an Aldehyd hervor. Anhand des ¹H NMR-Spektrums konnte lediglich ein Anteil von rund 70 mol% der Reaktionskomponenten identifiziert werden. Die Wiederfindung auf Basis des Integrals der CH₂OH-Endgruppen lag bei knapp 95 mol% und deutet auf das Vorliegen unidentifizierter Nebenprodukte im Reaktionsgemisch.

Als mögliche Alternativen zu [CpRu(C₁₀H₈)]PF₆ (**6**) als Metallvorläufer wurden die beiden Komplexe [OMeCp*Ru(C₁₀H₈)]PF₆ (**113**) und [(OC₂H₄OEt)Cp*Ru(C₁₀H₈)]PF₆ (**114**) im Screening untersucht, um zu überprüfen, ob eine Variation des Cyclopentadienyl-Liganden bei etablierten Katalysatorsystemen unter Erhalt der Aktivität möglich ist. Die Komplexe **113** und **114** wurden in Kombination mit dppm (**31**) und ISIPHOS (**7**) in Aceton–Wasser getestet (Einträge 10–13). Jedoch konnte in keinem der Hydratisierungsversuche mehr als 0.9 mol% Aldehyd beobachtet werden.

Die Versuche zur Katalyse mit Osmium als Zentralmetall wurden ausschließlich mit (NH₄)₂OsCl₆ (**112**) bei einer Beladung von 5 mol% in den vier verschiedenen Lösungsmischungen durchgeführt (Einträge 14–17). Zwar konnte in Abhängigkeit des Lösungsmittels mit variablen Ketonanteilen eine geringe Aktivität (1.0–2.6 *turnovers*) für die Alkinhydratisierung festgestellt werden, jedoch war die Selektivität der Reaktionen durchweg gering. Aldehyd als anti-Markovnikov-Produkt lag in den Reaktionsgemischen mit 0.4–2.1 mol% vor während als Hauptprodukte vorrangig terminale Olefine (**21** bzw. **25**) oder verschiedene interne Alkenisomere gebildet wurden. Die besten Ergebnisse konnten in Methanol–Wasser erzielt werden (Eintrag 16), da hier der Anteil des Methylketons am größten und der Olefine am niedrigsten war.

2.3.4.3 Gruppe 9: Cobalt, Rhodium, Iridium

Eine cobaltkatalysierte Hydratisierung terminaler Alkine wurde erstmals 2013 durch NAKA *et al.* vorgestellt.¹⁷ Das Katalysatorsystem aus CoCl_2 und einem wasserlöslichen Porphyrinliganden generiert in wässrigem Methanol unter Markovnikov-Selektivität Ketone in hohen Ausbeuten generiert werden können.¹⁷ Die Reaktionen werden an Luft durchgeführt, da eine Oxidation des Porphyrin-Co(II) zum katalytisch aktiven Co(III) notwendig ist. Durch die Gegenwart kokatalytischer Säure wird die Reaktion weiter beschleunigt.¹⁷

Ein Jahr später wurden von LEI und SUN *et al.* Co(III)-Salenkomplexe als Hydratisierungskatalysatoren unter Verwendung von H_2SO_4 als Kokatalysator eingeführt.¹²⁸ Aromatische Alkine (insbesondere elektronenreiche) werden effizient in die korrespondierenden Acetophenone überführt, während mit 1-Decin als aliphatischem Substrat nur 40% des Hydratisierungsprodukts gebildet werden. Mit 1,2-disubstituierten Acetylenen findet keine Umsetzung statt.¹²⁸

Rhodium wurde erstmals 1969 bei der Hydratisierung von Acetylen in Gegenwart von RhCl_3 in wässriger Mineralsäure zu Acetaldehyd verwendet.¹²⁹ Katalysatorsysteme bestehend aus RhCl_3 und quartären Ammoniumsalzen liefern mit terminalen Alkinen die entsprechenden Ketone in geringen Ausbeuten von $\leq 25\%$.¹⁴ Mit einem wasserlöslichen Rhodium(III)porphyrinkomplex werden unter Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich und bei aromatischen Alkinen Ausbeuten von bis zu 91% erzielt.¹³⁰ Für die Reaktion ausschlaggebend ist der Zusatz von Säuren wie Trifluormethansulfonimid.

Auch Iridiumverbindungen wurden bereits als Hydratisierungskatalysatoren eingesetzt. Neben dem wasserlöslichen Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPPTS}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**116**, TPPTS = $\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$) liefert ein System bestehend aus $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ (**117**), Tri-*iso*-propylphosphit und einer Lewis-Säure Methylketone in hohen Ausbeuten.^{119,131}

Eine Übersicht der im Screening evaluierten Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 9 ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Ergebnisse der Katalyseansätze sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

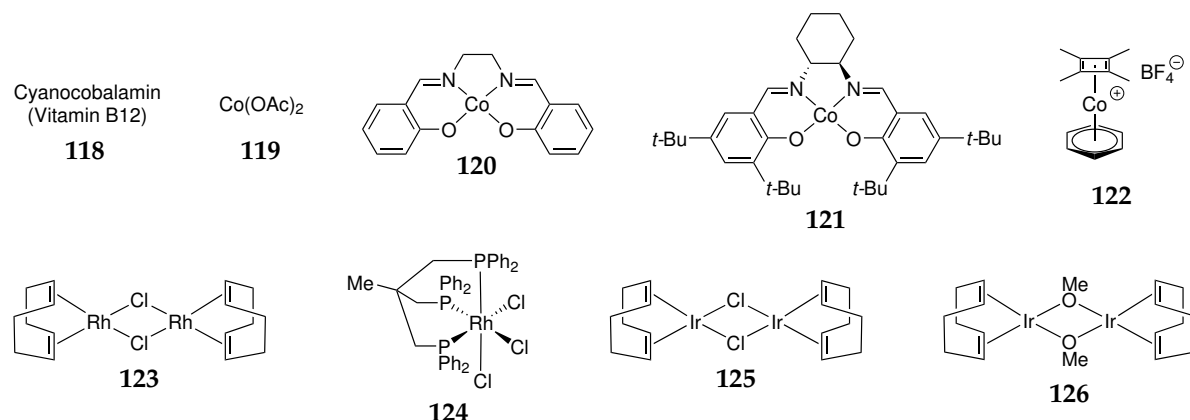
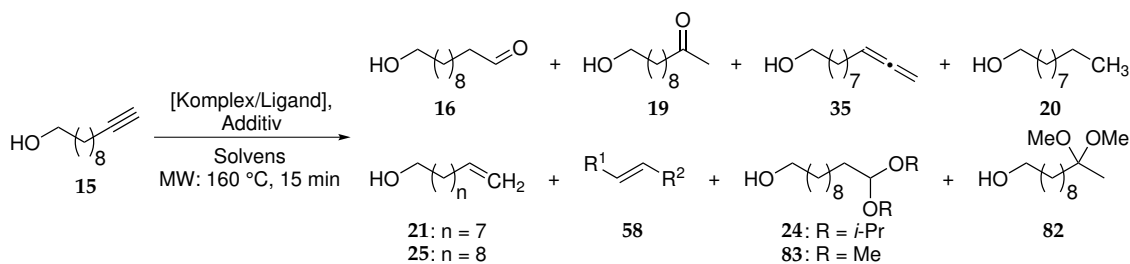


Abbildung 2.10: Übersicht zu den in Tabelle 2.5 aufgeführten Übergangsmetallkomplexen.

Tabelle 2.5: Screening von Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 9: Cobalt, Rhodium, Iridium.



Nr.	Komplex (Äq.)	Ligand, Additiv (Äq.)	Lsm. ^a	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 ^b [%]	20 ^c [%]	21/25 [%]	58 ^d [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
1 ^e	118 (0.02)	-	B	95.4	0.0	0.0	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	96.8	98.6	1.8
2 ^e	118 (0.02)	-	D	98.4	0.0	0.0	0.7	0.6	0.0	0.0	0.0	99.7	101.2	1.5
3 ^e	118 (0.02)	CSA (0.02)	D	94.9	0.0	0.0	0.7	0.8	0.0	0.0	0.0	96.4	98.0	1.6
4 ^e	118 (0.04)	FeOTf ₃ (0.10)	D	95.9	0.0	0.4	0.9	1.5	0.0	0.0	0.2	98.9	99.7	0.8
5 ^e	119 (0.04)	-	D	98.2	0.1	0.0	0.8	1.6	0.0	0.0	0.0	100.7	100.8	0.1
6 ^e	119 (0.04)	TPP (0.04), CSA (0.10)	D	58.8	0.2	37.3	0.8	1.4	0.0	0.0	0.6	99.1	99.9	0.8
7	119 (0.04)	TPP (0.04), CSA (0.10)	D	77.0	0.0	18.3	0.9	1.2	0.0	0.0	0.2	97.6	98.1	0.5
8 ^e	119 (0.04)	TPP (0.04), CSA (0.25)	D	0.0	0.7	89.6	1.1	1.6	0.0	0.0	2.2	95.2	97.1	1.9
9 ^e	120 (0.04)	-	D	98.6	0.0	0.0	0.8	0.6	0.0	0.0	0.0	100.0	101.1	1.1
10 ^e	121 (0.02)	-	D	98.4	0.0	0.0	0.8	1.0	0.0	0.0	0.0	100.2	100.8	0.6
11 ^e	122 (0.04)	-	B	90.4	0.3	0.0	0.1	1.6	0.6	0.2	0.0	93.2	100.5	7.3
12 ^e	122 (0.04)	dppm (0.04)	B	78.9	0.3	0.0	0.4	1.2	0.4	0.0	0.0	81.2	100.1	18.9
13 ^e	122 (0.04)	ISIPHOS (0.04)	B	90.5	0.3	0.0	0.5	0.4	0.6	0.0	0.0	92.3	101.1	8.8

Tabelle 2.5: Screening von Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 9: Cobalt, Rhodium, Iridium. (Fortsetzung)

Nr.	Komplex (Äq.)	Ligand, Additiv (Äq.)	Lsm. ^a	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 ^b [%]	20 ^c [%]	21/25 [%]	58 ^d [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH	Δ
14	123 (0.02)	-	B	55.1	5.8	1.4	0.0	2.6	4.3	3.5	0.0	72.7	100.0	27.3
15	123 (0.02)	-	D	41.4	1.3	1.9	0.0	2.0	1.3	0.0	1.2	49.1	76.5	27.4
16	123 (0.02)	ISIPHOS (0.02)	D	25.9	0.3	0.0	0.0	0.9	2.5	0.0	0.0	29.6	73.8	44.2
17	123 (0.02)	dppm (0.02)	D	56.8	0.1	1.9	0.0	1.0	0.9	0.0	0.2	60.9	81.0	20.1
18	124 (0.02)	-	D	61.1	1.0	8.1	0.0	1.2	1.4	0.0	0.6	73.4	87.7	14.3
19	125 (0.02)	-	A	0.0	5.8	44.0	0.0	17.2	3.5	1.8	0.3	72.6	97.7	25.1
20	125 (0.02)	-	B	2.6	7.1	41.7	0.0	18.1	3.8	1.9	0.0	75.3	96.3	21.0
21	125 (0.02)	-	C	27.1	3.6	16.6	0.0	7.6	6.4	2.7	0.3	64.3	93.2	28.9
22	125 (0.02)	-	D	0.0	1.7	44.3	0.0	10.8	4.0	2.1	2.9	65.8	95.4	29.6
23	125 (0.02)	dppm (0.02)	D	1.5	2.5	38.2	0.0	9.9	4.8	1.9	2.5	61.3	89.6	28.3
24	125 (0.02)	dppm (0.04)	D	26.2	1.6	7.6	0.0	4.8	4.0	4.7	1.6	50.5	87.4	36.9
25	125 (0.02)	dppe (0.04)	D	34.0	2.1	3.1	0.0	3.5	3.0	5.0	1.1	51.8	93.0	41.2
26	125 (0.02)	ISIPHOS (0.02)	D	1.6	2.9	22.8	0.0	7.6	6.5	2.3	2.6	46.3	89.5	43.2
27	125 (0.02)	TAMPYPHOS (0.08)	D	9.9	0.7	2.4	0.0	2.9	7.3	6.0	0.2	29.4	83.4	54.0
28	125 (0.02)	DPEPhos (0.04)	D	37.9	1.2	7.4	0.0	2.7	2.8	3.2	0.5	55.7	90.2	34.5
29	125 (0.02)	PBu ₃ (0.08)	D	0.0	2.5	0.0	0.0	17.2	13.9	13.3	0.6	47.5	95.6	48.1
30	125 (0.02)	PPh ₃ (0.08)	D	20.0	0.6	3.0	0.0	2.7	7.7	3.8	0.2	38.0	81.6	43.6
31	125 (0.02)	P(Oi-Pr) ₃ (0.08)	D	0.0	2.8	32.0	0.0	5.8	0.5	13.0	6.5	60.6	94.8	34.2
32	125 (0.02)	P(Oi-Pr) ₃ (0.02), AgOTf (0.02)	D	0.0	1.7	38.5	0.0	9.2	1.5	5.8	4.3	61.0	94.5	33.5
33	125 (0.02)	Ph-PyBox (0.04)	D	38.1	1.7	6.4	0.0	2.8	4.8	2.3	0.5	56.6	92.8	36.2
34	125 (0.02)	Bipy (0.04)	D	0.0	1.6	21.8	0.0	37.2	5.1	2.0	1.7	69.4	92.7	23.3
35	125 (0.02)	(CF ₃) ₂ -Bipy (0.04)	D	1.6	1.7	23.0	0.0	22.3	12.2	5.2	2.5	68.5	96.9	28.4
36	125 (0.02)	(CF ₃) ₂ -Bipy (0.02), AgOTf (0.02)	D	0.0	1.5	48.9	0.0	12.7	4.6	2.1	3.3	73.1	106.4	33.3
37	125 (0.02)	PivOH (0.10)	D	0.0	1.8	44.8	0.0	32.3	4.0	2.3	2.9	88.1	96.2	8.1
38	125 (0.02)	TFA (0.10)	D	0.0	1.0	46.9	0.0	11.4	3.7	2.4	3.4	68.8	96.5	27.7
39	125 (0.02)	CSA (0.10)	D	0.0	0.8	52.0	0.0	12.7	3.1	2.2	3.0	73.8	97.4	23.6
40	125 (0.04)	CSA (0.10)	D	0.0	1.6	35.7	0.0	14.4	3.5	4.3	4.7	64.2	96.1	31.9
41	125 (0.02)	TPP (0.04), CSA (0.10)	D	0.0	1.0	53.2	0.0	15.2	3.2	2.0	2.9	77.5	95.4	17.9
42 ^f	125 (0.02)	CSA (0.10)	D	30.8	0.6	26.4	0.0	2.9	2.1	1.1	1.7	65.6	91.3	25.7
43	-	CSA (0.10)	D	98.2	0.0	0.4	0.9	0.4	0.0	0.0	0.1	100.0	100.5	0.5
44	126 (0.02)	CSA (0.10)	A	18.7	1.7	16.3	0.0	6.5	6.8	3.8	0.0	53.8	90.9	37.1

Tabelle 2.5: Screening von Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 9: Cobalt, Rhodium, Iridium. (Fortsetzung)

Nr.	Komplex (Äq.)	Ligand, Additiv (Äq.)	Lsm. ^a	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 ^b [%]	20 ^c [%]	21/25 [%]	58 ^d [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH	Δ
45	126 (0.02)	CSA (0.10)	B	28.7	1.9	13.8	0.0	5.0	6.6	3.6	0.0	59.6	88.4	28.8
46	126 (0.02)	CSA (0.10)	C	26.9	1.8	6.7	0.0	3.1	6.7	3.6	0.0	48.8	86.4	37.6
47	126 (0.02)	CSA (0.10)	D	8.1	0.5	30.5	0.0	6.8	5.9	3.2	1.4	56.4	86.6	30.2

Reaktionsbedingungen: Alkin: 50 µL, 0.26 mmol; Katalysator/Ligand: 2–8 mol%, Äquivalente bezogen auf das Substrat sind in Klammern angegeben; MW: 160 °C, 15 min. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. ^aA: 2-Propanol–H₂O (10:3 (v/v)), B: Aceton–H₂O (4:1 (v/v)), C: NMP–H₂O (4:1 (v/v)), D: Methanol–H₂O (4:1 (v/v)). ^bDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten. ^cEnthält möglicherweise auch andere Alkanole. ^dRepräsentiert verschiedene interne Alkenisomere. ^eReaktion wurde an Luft durchgeführt. ^fReaktion wurde konventionell geheizt: 60 °C, 15 h.

Mit Cyanocobalamin (Vitamin B12, **118**), einem Cobalt(III)-Corrin-Komplex, konnte weder in Aceton–Wasser (Eintrag 1), noch in Methanol–Wasser (Eintrag 2) oder mit CSA als Additiv (Eintrag 3) ein Umsatz des Substrats erreicht werden. Lediglich in Gegenwart von 10 mol% Fe(OTf)₃ (Eintrag 4) konnten Spuren des Methylketons **19** im Reaktionsgemisch beobachtet werden. Problematisch ist vermutlich der stark koordinierende Cyanidligand von **118**, dessen Abstraktion für die Erzeugung einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum notwendig ist.

Während sich mit Co(OAc)₂ alleine (Eintrag 5) ebenfalls keine Reaktion zeigte, konnten bei Verwendung äquimolarer Mengen von Co(OAc)₂ und TPP (**96**) als Ligand und CSA (**100**, 10 mol%) 9.3 *turnovers* erzielt werden (Eintrag 6). Die Hauptkomponente im Reaktionsgemisch war unreaktiertes Alkin **15**. Daneben wurden Decanol (**20**), Acetal **83** und Aldehyd **16** als Nebenprodukte identifiziert. Eine Durchführung der Reaktion in Argonatmosphäre unter ansonsten identischen Bedingungen (Eintrag 7) ergab im Vergleich nur halb so viel Hydratisierungsprodukt. Durch Erhöhung der Additivmenge auf 25 mol% CSA (**100**) konnte ein vollständiger Umsatz des Alkins erreicht werden (Eintrag 8). Die Regioselektivität von Methylketon **19** zu Aldehyd **16** betrug 128:1.

Die Co(II)-Salen- und Salicylidenkomplexe **120** und **121** (Einträge 9 und 10) zeigten im Screening keine Aktivität. In beiden Fällen wurden ≥ 98 mol% des Edukts detektiert.

Reaktionen mit Komplex [(C₄Me₄)Co(C₆H₆)]BF₄¹³² (**122**) wurden einerseits ohne zu-

sätzlichen Liganden (Eintrag 11), aber auch in Gegenwart äquimolarer Mengen ISIPHOS (7, Eintrag 12) und dppm (31, Eintrag 12) untersucht. Bei allen drei Experimenten wurde im Reaktionsgemisch kein Keton und nur Spuren des Aldehyds gefunden. Die geringe Wiederfindung, insbesondere mit dppm als Ligand, deutet auf die Bildung unidentifizierter Nebenprodukte hin. Signale, die keiner bekannten Verbindung zugeschrieben werden können, wurden im ^1H NMR-Spektrum bei δ_{H} 2.55 beobachtet. Zwei Singulets bei δ_{H} 2.25 und 2.20 sind vermutlich C_4Me_4 -Liganden von Komplexspezies zuzuordnen.

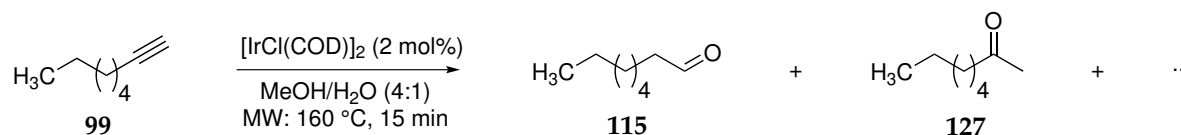
Bei den Reaktionsansätzen mit dem Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (123) in Aceton-Wasser (Eintrag 14) und Methanol-Wasser (Eintrag 15) wurden jeweils sowohl Markovnikov- (19) als auch anti-Markovnikov-Produkt (16) in unterschiedlichen, aber geringen Mengen (≤ 6 mol%) beobachtet. Eine Verbesserung konnte auch durch die Verwendung zusätzlicher Liganden wie ISIPHOS (7, Eintrag 16) oder dppm (31, Eintrag 17) nicht erreicht werden. In allen vier Experimenten lag die Wiederfindung des Edukts als Summe aller identifizierten Reaktionsprodukte bei nur 30–73 mol%, die jeweils zum größten Teil durch unreaktiertes Substrat bestimmt wurde.

Der Rhodium(III)-Komplex $\text{RhCl}_3(\text{PPP})$ (124, PPP = 1,1,1-Tris(diphenylphosphino)methylethan) erzeugte mit 8.1 mol% unter den Rhodiumverbindungen die größte Menge an Methylketon bei gleichzeitig 1.0 mol% Aldehyd.

Katalyseansätze mit dem Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in allen vier Lösungsmittelmischen (Einträge 19–22) zeigten mit Ausnahme von NMP-Wasser vielversprechende Ergebnisse mit >40 mol% Methylketon 19 und Aldehydanteilen zwischen 1.7–7.1 mol% 16. Die höchste Regioselektivität konnte in Methanol-Wasser (Eintrag 22) mit 19:16 = 26:1 erzielt werden.

Allerdings war die Wiederfindung in den vier Experimenten mit 64–75 mol% bezogen auf eingesetztes Substrat erneut niedrig. Es wurde ein Experiment mit 1-Octin (99) in größerem Maßstab (3 mmol) in Methanol-Wasser unter analogen Bedingungen durchgeführt (Schema 2.5), das Rohgemisch nach qNMR-Analyse (Abbildung 2.11) im Kugelrohrföfen fraktioniert destilliert und die einzelnen Fraktionen NMR-spektroskopisch analysiert.

Die Analyse des Rohgemischs nach wässriger Aufarbeitung mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als internem Standard zeigte einen vollständigen Umsatz des Alkins, 42.3 mol% des Ketons 127, 0.6 mol% 1-Octanal (115) sowie 2.5 mol% von Octanal-Dimethylacetal



Schema 2.5: Hydratisierungsversuch von 1-Octin (**99**) in Methanol–Wasser in Gegenwart von 2 mol% $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ im Mikrowellenreaktor.

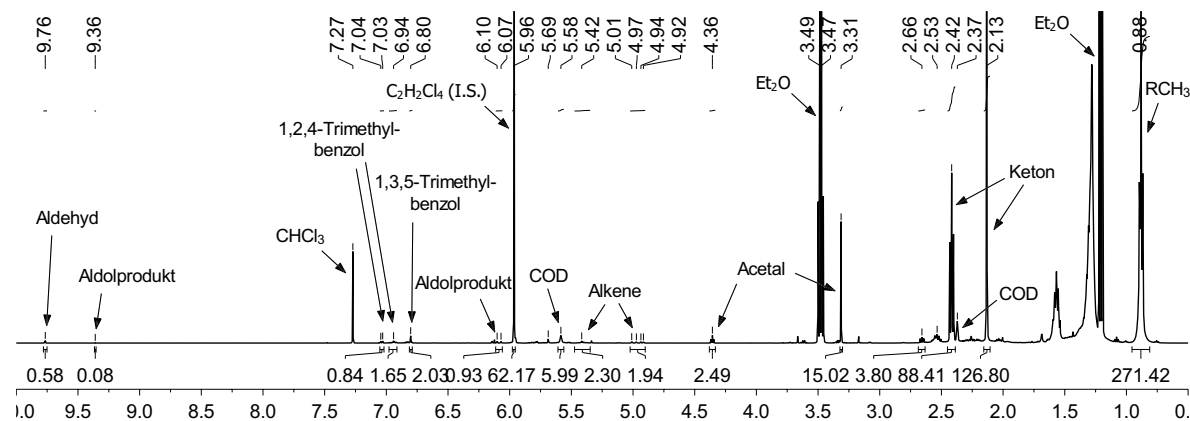


Abbildung 2.11: ^1H NMR-Spektrum des Rohgemischs der versuchten Hydratisierung von 1-Octin mit 2 mol% $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

(**128**). Olefinische Verbindungen waren zu einem Anteil von insgesamt 2.1 mol% enthalten. Daneben wurden geringe Mengen der Cyclotrimerisierungsprodukte 1,3,5- und 1,2,4-Trihexylbenzol¹³³ (**129,130**, insgesamt 2.9 mol%) und der Aldolkondensationsprodukte (*E*)-8-Hexadecen-7-on¹³⁴ (**131**) und (*E*)-2-Hexyl-2-decenal¹³⁵ (**132**, zusammen 1.0 mol%) beobachtet. Die Wiederfindung als Summe aller identifizierten Reaktionsprodukte bezogen auf eingesetztes 1-Octin (**99**) lag somit bei 58 mol%. Die Wiederfindung auf Basis des Integrals der terminalen CH_3 -Gruppe (δ_{H} 0.88), die alle Reaktionsprodukte gemein haben, lag hingegen bei 90 mol% und lässt darauf schließen, dass weitere Produkte im Reaktionsgemisch vorlagen.

Bei der Vakuumdestillation des Rohprodukts wurden drei Fraktionen gesammelt. Fraktion 1 (mit Eiskühlung, 274 mg) und Fraktion 2 (ohne Kühlung, 86.7 mg) wurden bei einem Druck von ca. 35 mbar und einer Maximaltemperatur von 120 °C aufgefangen. Die dritte, sehr kleine Fraktion (19.2 mg) bei 0.6 mbar und bis zu 140 °C. In den ersten beiden Fraktionen der Destillation waren das Keton, das Acetal, der interne Standard, 1,5-Cyclooctadien sowie geringe Mengen des Aldehyds enthalten. Die dritte Fraktion setzte sich aus einem komplexen Substanzgemisch zusammen, das neben dem Acetal vermutlich bevorzugt aus dimeren Verbindungen (Aldolreak-

tionsprodukte, möglicherweise En-in-Verbindungen) bestand (vgl. Abbildung 2.12).

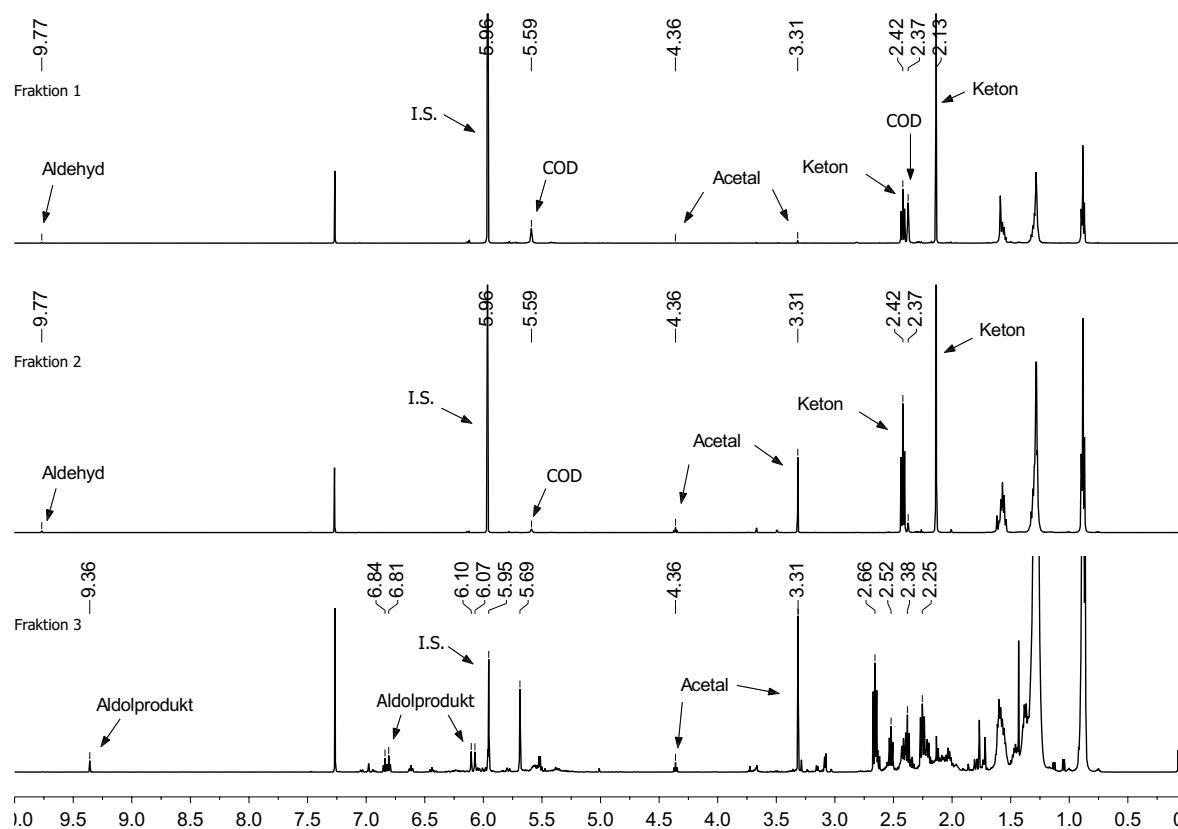


Abbildung 2.12: ^1H NMR-Spektren der Destillationsfraktionen 1–3 des Produktgemischs der versuchten Hydratisierung von 1-Octin mit 2 mol% $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektrum des Destillationsrückstands (Abbildung 2.13) zeigten vorrangig breite Signale im Alkyl- ($\delta_{\text{H}} \sim 0.7\text{--}3$, $\delta_{\text{C}} \sim 14\text{--}35$) und im olefinischen Bereich ($\delta_{\text{H}} \sim 5\text{--}6.5$, $\delta_{\text{C}} \sim 127, \sim 138$) und liefern damit Hinweise auf die Bildung polymerer Verbindungen. Die gute Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten von Poly-1-hexinen^{136,137} lässt darauf schließen, dass es sich bei dem gebildeten Polymer um Poly-1-octin (**133**) handelt. Als weitere Bestandteile des Destillationsrückstands konnten die Cyclotrimerisierungsprodukte **129** und **130** identifiziert werden,^{133,138} welche oft als Nebenprodukte bei Alkinpolymerisationen auftreten.^{136,139} In der Literatur wurden verschiedene Organorhodium- und -iridiumverbindungen als Katalysatoren für die Polymerisation von Phenylacetylen untersucht.^{139–141} Die Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{COD})\text{X}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) sind katalytisch aktiv, jedoch wird bei den Iridiumverbindungen eine Katalysatordeaktivierung durch Verlust des COD-Liganden beobachtet.¹³⁹

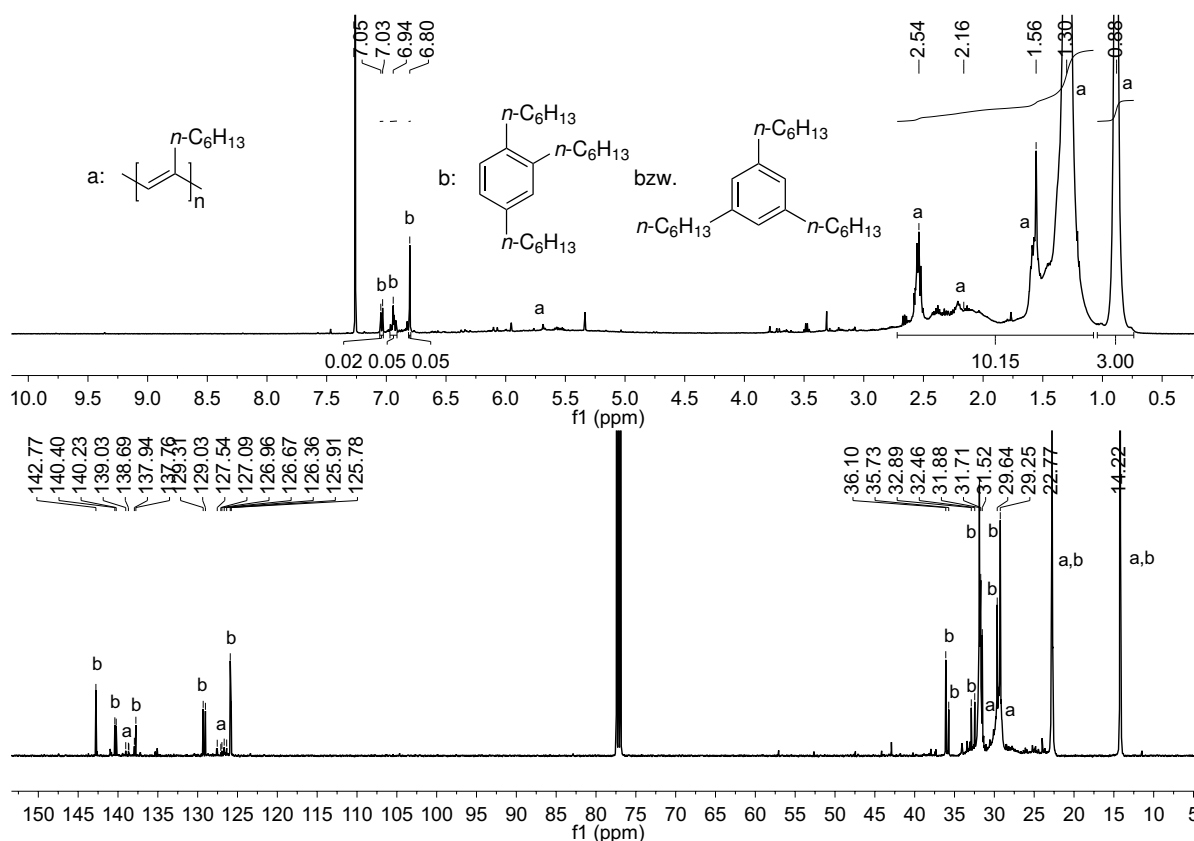


Abbildung 2.13: ^1H (oben) und ^{13}C NMR-Spektren (unten) des Destillationsrückstands.

Zur Optimierung der Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol (**15**) mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ als Katalysator wurde im Mikrowellenscreening der Einsatz verschiedener Liganden getestet (Einträge 23–36). Dies führte jedoch in der Regel zu signifikant geringeren Mengen an Hydratisierungsprodukt. Die einzige Ausnahme stellt eine Reaktion in Gegenwart von Bipyridin (**97**) als Ligand und AgOTf als Cokatalysator (Eintrag 36) dar, bei der geringfügig mehr Methylketon gebildet wurde.

Im Folgenden wurden Pivalinsäure (**101**, Eintrag 37), TFA (**102**, Eintrag 38) und CSA (**100**, Eintrag 39) als Additive (jeweils 10 mol%) untersucht. Während sich bei der Reaktion mit PivOH lediglich ein deutlich höherer Anteil des Alkanols **20** zeigte als bei der Reaktion ohne (Eintrag 22), konnten mit TFA und CSA geringfügige Verbesserungen erreicht werden. Eine Erhöhung der Katalysatorbeladung von 2 auf 4 mol% $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Gegenwart von CSA (Eintrag 40) führte zu einer geringeren Ketonausbeute und begünstigte eher die Polymerisation. Die zusätzliche Verwendung von 4 mol% TPP als Ligand (Eintrag 41) zeigte praktisch keinen Effekt. Das optimierte Katalysatorsystem (2 mol% $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, 10 mol% CSA) wurde im weiteren auch mit konventionellen Heizmethoden getestet (Eintrag 42). Die Analyse des Reaktionsge-

mischs zeigte nach deutlich längerer Reaktionszeit (15 Stunden) und niedrigerer Temperatur (60 °C) lediglich etwa halb so viel Hydratisierungsprodukt wie unter den Bedingungen des Mikrowellenexperiments.

In einem Blindversuch mit CSA ohne Metallkomplex im Mikrowellenreaktor (Eintrag 43) konnten nur Spuren des Ketons (0.4 mol%) und 98.2 mol% des unreaktierten Alkins **15** detektiert werden.

Als alternativer Iridiumprecursor wurde $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ (**126**) in Gegenwart von CSA (10 mol%) in allen vier Lösungsmittelgemischen getestet (Einträge 44–47). Die höchste Ketonausbeute konnte ebenfalls in Methanol–Wasser erzielt werden, lag jedoch deutlich unter dem mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (**125**) erreichten Wert. Die ebenfalls niedrigeren Umsätze lagen in Abhängigkeit des Lösungsmittels zwischen 71 und 92%, während die Wiederfindung 20–25% geringer war, was für eine Bevorzugung der Polymerisation spricht.

2.3.4.4 Gruppe 10: Nickel, Palladium, Platin

Unter den Elementen der Gruppe 10 sind bislang mit Nickel keine Katalysatoren für die Alkinhydratisierung bekannt. Palladiumverbindungen des Typs $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = 2 \text{ PPh}_3, 2 \text{ MeCN}, \text{Diphosphan}$) können als Katalysatoren für die Addition von Sauerstoffnukleophilen an Alkine eingesetzt werden.^{142–144} Teilweise erfordern die Reaktionen die Beteiligung einer Nachbargruppe, wodurch spezielle Substrate (Alkinone) benötigt und einfache Alkine nicht eingesetzt werden können.^{143,145} Die katalytische Addition von Methanol an Acetylendicarboxylat mit Palladium- und Platinkomplexen ($[\text{MCl}_2(\text{L})]$) verläuft in Gegenwart eines Überschusses AgPF_6^* .¹⁴⁴ Alkinylphosphonate können mit PdCl_2 ohne zusätzliche Liganden oder Additive hydratisiert werden.¹⁴⁶ Weitere Platinverbindungen wie Zeises Dimer $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ oder die Halogenide PtX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) können als Katalysatoren für die Hydratisierung nicht aktivierter Alkine verwendet werden.^{15,147} Mit PtCl_4 und H_2PtCl_6 gelingt nur die Addition von Wasser an konjugierte Alkinone, mit einfachen Alkinen werden Oligomerisierungen beobachtet.¹⁴⁸

Eine Übersicht der im Screening verwendeten Palladium- und Platinkomplexe ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Die Ergebnisse der Katalyseversuche sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

* Es sei angemerkt, dass Silbersalze selbst katalytische Aktivität bei der Addition von Sauerstoffnukleophilen an Alkine besitzen.¹¹

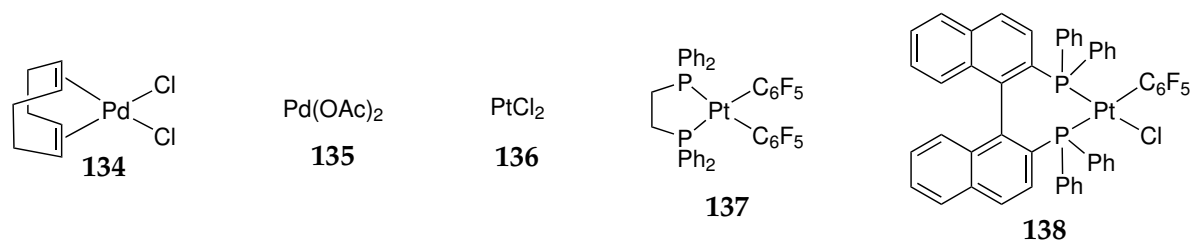
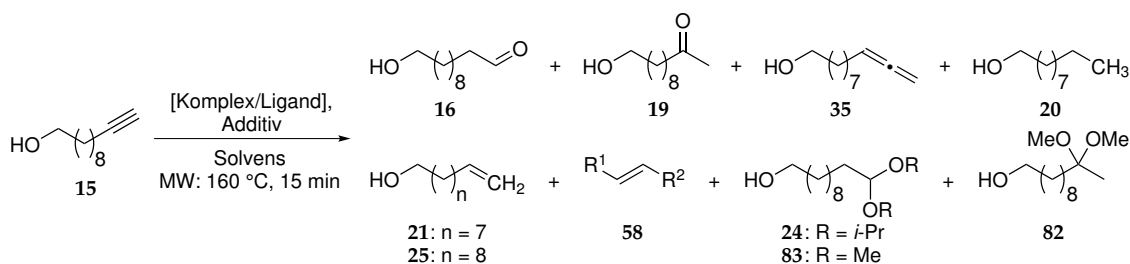


Abbildung 2.14: Übersicht zu den in Tabelle 2.6 aufgeführten Übergangsmetallkomplexen.

Tabelle 2.6: Screening von Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 10: Nickel, Palladium, Platin.



Nr.	Komplex (Äq.)	Ligand, Additiv (Äq.)	Lsm. ^a	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 ^b [%]	20 ^c [%]	21/25 [%]	58 ^d [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
1	134 (0.02)	-	D	30.6	0.2	3.1	0.0	0.5	1.5	0.6	0.1	36.6	99.8	63.2
2	135 (0.04)	Men ₂ POH (0.08), CSA (0.08)	B	0.0	0.4	2.8	0.0	0.0	2.8	2.6	0.0	8.6	85.7	77.1
3	136 (0.02)	-	D	41.8	0.6	18.5	0.0	1.8	2.1	0.3	0.8	65.9	94.4	28.5
4	137 (0.02)	CSA (0.10)	D	84.2	0.0	12.1	0.5	0.6	1.1	0.0	0.4	98.9	101.0	2.1
5	138 (0.02)	AgOTf (0.02)	D	62.6	0.3	18.5	0.6	1.0	1.0	0.3	0.3	84.6	98.0	13.4
6	88 (0.02)	-	D	63.5	0.3	33.5	0.8	1.0	0.0	0.0	0.5	99.6	99.9	0.3

Reaktionsbedingungen: Alkin: 50 μ L, 0.26 mmol; Katalysator/Ligand: 2–8 mol%, Äquivalente bezogen auf das Substrat sind in Klammern angegeben; MW: 160 °C, 15 min. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. ^aA: 2-Propanol–H₂O (10:3 (v/v)), B: Aceton–H₂O (4:1 (v/v)), C: NMP–H₂O (4:1 (v/v)), D: Methanol–H₂O (4:1 (v/v)). ^bDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten. ^cEnthält möglicherweise auch andere Alkanole. ^dRepräsentiert verschiedene interne Alkenisomere.

Die NMR-Analyse des Reaktionsgemischs der Reaktion mit PdCl₂(COD) (**134**) in Methanol–Wasser (Eintrag 1) zeigte einen Umsatz des Alkins **15** von knapp 70%, jedoch wurden nur sehr geringe Mengen des Methylketons **19** und Spuren des Aldehyds **16** beobachtet. Die Anteile weiterer quantifizierbarer Nebenprodukte lagen zwischen 0.1 und 1.5 mol%. Die Reaktion in Gegenwart von Pd(OAc)₂ (**135**), Men₂POH (**93**) und CSA (**100**) zeigte ein vergleichbares Produktspektrum (Eintrag 2), aber einen vollständigen Umsatz des Substrats, wodurch die Wiederfindung als Summe der identifizierten Reaktionsprodukte in den Experimenten sehr niedrige Werte (36.6 bzw.

8.6 mol%) zeigte. Die auf Basis der Integration des CH₂OH-Endgruppensignals (δ_{H} 3.64) bestimmte Wiederfindung lag hingegen bei 99.8 bzw. 85.7 mol%. Cyclotrimerisierungsprodukte waren in den Reaktionsgemischen nur in Spuren <0.5 mol% enthalten. Sehr breite Signale in den ¹H NMR-Spektren zwischen ~5–6.5 ppm sowie im Alkylbereich liefern einen Hinweis auf die Bildung polymerer Verbindungen. Eine hohe Polymerisationstendenz terminaler Alkine in Gegenwart von Palladiumchlorid und -acetat wurde bereits beobachtet.¹⁴⁹ Diese könnte eine Erklärung dafür geben, warum oft intramolekulare funktionelle Gruppen notwendig sind, um eine Hydratisierung bzw. Cyclisierung zu erreichen, während die Reaktionen mit einfachen Alkine nicht gelingen.^{143,145}

Platin(II)-chlorid (**136**), das in THF-Wasser-Gemischen mit internen Alkinen die regioisomeren Carbonylverbindungen im 2:1-Verhältnissen generiert,¹⁵ zeigte mit dem terminalen Alkin **15** im Screening in Methanol-Wasser (Eintrag 3) eine gewisse Aktivität (9.3 *turnovers*). Die Wiederfindung des Edukts war mit 65.9 mol% erneut niedrig. Die Bildung höhermolekularer Verbindungen wurde bei Hydratisierungsversuchen mit terminalen Alkinen und PtCl₂ in ethanolischer Lösung bereits beobachtet.¹⁴⁹ Der Komplex (dppe)Pt(C₆F₅)₂ (**137**) in Gegenwart von 10 mol% CSA (Eintrag 4) zeigte zwar eine geringere Hydratisierungsaktivität, aber eine hohe Selektivität, die sich auch in der Wiederfindung von 98.9 mol% widerspiegelt. Die Ergebnisse des Katalyseversuchs mit (BINAP)PtCl(C₆F₅) (**138**) und AgOTf als Additiv (Eintrag 5) sind vergleichbar mit der PtCl₂-Katalyse, zeigen aber eine bessere Selektivität. Die Menge an gebildetem Methylketon **19** ist im Vergleich zum Blindversuch mit AgOTf ohne Palladiumkomplex (Eintrag 6) jedoch nur etwa halb so groß.

2.3.4.5 Gruppe 11: Kupfer, Silber, Gold

Beispiele für katalytische Alkinhydratisierungen existieren mit allen Elementen der Gruppe 11 als Zentralmetall. Als Kupferkatalysatoren finden bevorzugt Kupfer(II)-salze mit schwach koordinierenden Gegenionen wie Triflat oder Tetrafluoroborat Anwendung.^{149–151} Kupfer(I)-halogenide zeigen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von Säure Aktivität bei der Hydratisierung elektronenreicher, aromatischer Alkine.¹⁵² Akzeptorsubstituierte Aryl- oder aliphatische Alkine werden hingegen nicht in die korrespondierenden Ketone überführt. Die selektive Umwandlung interner Arylalkine zu α -Arylketonen gelingt mit Cu(I)-bromid unter Verwen-

dung von *p*-Fluoranilin (1 Substräquivalent) als Cokatalysator.¹⁵³ In Abhängigkeit des Substrats können Regioselektivitäten (α -Aryl- zu Arylketon) von bis zu >99:1 erzielt werden. Kupfer(II)-acetat wurde erfolgreich zur Hydratisierung von Haloalkinen zu α -Halomethylketonen in Trifluoressigsäure als Lösungsmittel eingesetzt, wobei selbst ohne Kupfersalz Umsätze von rund 50% beobachtet wurden.¹⁵⁴

Silbersalze können nicht nur als Cokatalysatoren für die Halogenidabstraktion zur Aktivierung anderer Metallkomplexe eingesetzt werden, sondern zeigen selbst katalytische Aktivität.^{11,149,155} Wie bei Kupfer ist die Aktivität stark vom Gegenion abhängig und die höchsten Turnoverfrequenzen werden mit AgSbF_6 und AgPF_6 erzielt.¹¹ Obwohl Goldverbindungen lange Zeit als „katalytisch tot“ erachtet wurden,³⁵ stellen sie eine große Anzahl hochaktiver Katalysatoren für die anti-Markovnikov-selektive Hydratisierung von Alkinen. Anwendung finden neben Gold(III)-Verbindungen wie HAuCl_4 , NaAuCl_4 vor allem Gold(I)-Komplexe des Typs $\text{AuX}(\text{PR}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3$) unter zusätzlicher Aktivierung durch Säure- oder Silber-Cokatalysatoren zur Erzeugung eines LAu^+ -Fragments oder kationische Komplexe mit schwach koordinierenden Gegenionen, die keine Aktivierung erfordern.^{8,10,35,110–113}

Abbildung 2.15 zeigt eine Übersicht der im Screening verwendeten Übergangsmetallverbindungen. Die Ergebnisse der einzelnen Katalyseversuche ist in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

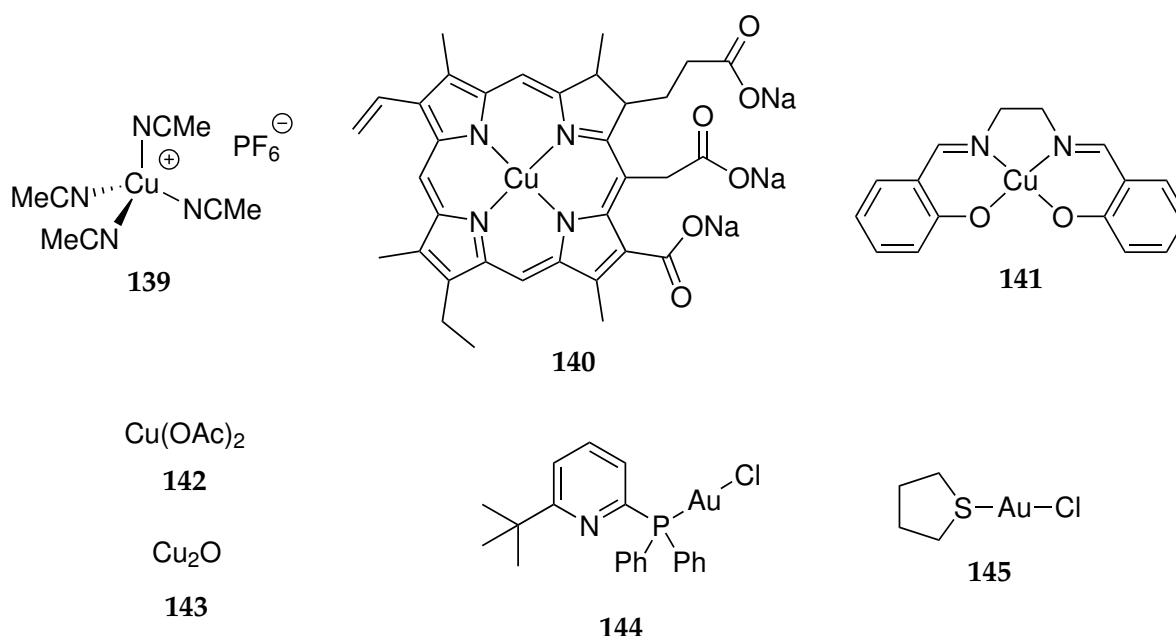
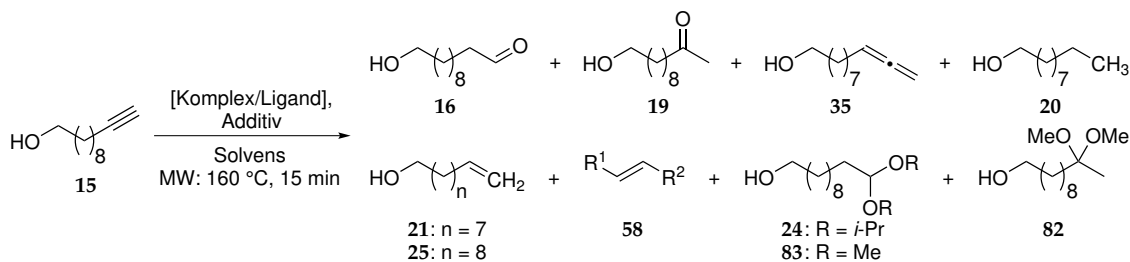


Abbildung 2.15: Übersicht zu den in Tabelle 2.7 aufgeführten Übergangsmetallkomplexen.

Tabelle 2.7: Screening von Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 11: Kupfer, Silber, Gold.

Nr.	Komplex (Äq.)	Ligand, Additiv (Äq.)	Lsm. ^a	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 ^b [%]	20 ^c [%]	21/25 [%]	58 ^d [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
1	139 (0.04)	-	B	94.9	0.3	3.1	0.8	0.8	0.0	0.0	0.0	99.9	100.6	0.7
2	139 (0.04)	-	D	75.4	0.4	15.8	0.9	2.1	0.0	0.0	0.4	95.0	97.5	2.5
3	140 (0.04)	-	D	95.1	0.1	0.0	0.8	1.6	0.0	0.0	0.2	97.8	98.6	0.8
4	141 (0.04)	-	D	97.5	0.1	0.5	0.8	0.7	0.0	0.0	0.0	99.6	99.6	0.0
5	142 (0.04)	TPP (0.04), CSA (0.10)	D	88.8	0.1	9.6	0.9	1.0	0.0	0.0	0.3	100.7	100.6	-0.1
6	143 (0.04)	Bipy (0.10)	D	97.6	0.1	0.0	0.8	1.4	0.0	0.0	0.0	99.9	99.9	0.0
7	143 (0.04)	CSA (0.04)	D	65.4	0.5	28.1	0.3	1.4	0.0	0.0	0.7	96.4	97.8	1.4
8	143 (0.04)	CSA (0.04)	B	91.2	0.2	4.1	0.7	1.8	0.0	0.0	0.0	98.0	99.6	1.6
9	143 (0.04)	CSA (0.05)	D	65.3	0.5	30.8	0.8	2.3	0.0	0.0	1.0	100.7	100.5	-0.2
10	143 (0.04)	CSA (0.10)	D	26.8	0.8	65.7	0.9	2.5	0.0	0.0	2.2	98.9	98.9	0.0
11	143 (0.04)	2-PyCOOH (0.10)	D	95.9	0.3	1.5	0.9	2.2	0.0	0.0	0.2	101.0	100.9	-0.1
12	143 (0.04)	3-PyCOOH (0.10)	D	92.3	0.2	5.3	0.8	1.6	0.0	0.0	0.2	100.4	100.0	-0.4
13	143 (0.10)	CSA (0.10)	D	37.3	0.8	53.8	0.8	1.5	0.0	0.0	1.5	95.7	96.9	1.2
14	143 (0.10)	CSA (0.25)	D	0.0	1.2	85.4	0.8	1.6	0.5	0.2	2.9	92.6	97.9	5.3
15	144 (0.02)	-	D	46.6	0.4	39.3	0.7	1.4	0.0	0.0	0.4	88.8	88.6	-0.2
16	144 (0.02)	AgOTf (0.02)	D	0.0	0.6	91.6	0.7	1.2	0.0	0.0	1.0	95.1	96.1	1.0
17	145 (0.04)	Men ₂ POH (0.04)	D	57.0	0.2	39.5	0.8	?	0.0	0.0	0.9	98.4	99.7	1.3

Reaktionsbedingungen: Alkin: 50 μ L, 0.26 mmol; Katalysator/Ligand: 2–10 mol%, Äquivalente bezogen auf das Substrat sind in Klammern angegeben; MW: 160 °C, 15 min. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. ^aA: 2-Propanol–H₂O (10:3 (v/v)), B: Aceton–H₂O (4:1 (v/v)), C: NMP–H₂O (4:1 (v/v)), D: Methanol–H₂O (4:1 (v/v)). ^bDas Allenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten. ^cEnthält möglicherweise auch andere Alkanole. ^dRepräsentiert verschiedene interne Alkenisomere.

Ein Vergleich der Reaktionen mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ (**139**) in Aceton–Wasser (Eintrag 1) und Methanol–Wasser (Eintrag 2) zeigte eine höhere Hydratisierungsaktivität des Komplexes im alkoholischen Medium. Mit 15.8 mol% wurde fünfmal soviel Methylketon **19** gebildet wie in Aceton. Die Anteile des anti-Markovnikov-Produkts **16** lagen in beiden Fällen bei ≤ 0.4 mol%.

Kupfer-Chlorophyllin (**140**, Eintrag 3) zeigte keinerlei katalytische Aktivität. Ebenfalls konnten mit dem Kupfer(II)-Salenkomplex **141** (Eintrag 4) nur Spuren der Hydratisierungsprodukte **16** und **19** gefunden werden. Bei einem Reaktionsansatz mit äquivalenten Mengen $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (**142**) und TPP (**96**) sowie 10 mol% CSA als Additiv (Eintrag 5) konnten immerhin knapp 10 mol% des Ketons generiert werden.

Während mit Kupfer(I)-Oxid (**143**) und Bipyridin (**97**) als Ligand (Eintrag 6) nahezu ausschließlich unreaktiertes Substrat im Reaktionsgemisch detektiert wurde, konnte durch Verwendung kokatalytischer Säure (Einträge 7–14) eine Hydratisierung des Alkins erreicht werden. Methanol war als Lösungsmittel für die Reaktion im Vergleich zu Aceton besser geeignet (Einträge 7,8). Eine Variation des CSA/ Cu_2O -Verhältnisses von 1.0 auf 2.5 (Einträge 9,10) resultierte in einer deutlichen Umsatzsteigerung. Reaktionsansätze mit alternativen Säureadditiven wie Picolinsäure (Eintrag 11) oder Nicotinsäure (Eintrag 12) brachten nur geringe Mengen (≤ 5 mol%) des Hydratisierungsprodukts **19** hervor. Die Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 10 mol% unter gleichzeitiger Verwendung äquimolarer Die Beobachtung, dass bei gleicher Säuremenge mit 10 mol% Cu_2O (Eintrag 13) weniger Keton generiert wurde als mit 4 mol% (Eintrag 10), verdeutlicht, dass das Verhältnis der beiden Komponenten zueinander ein entscheidender Faktor ist. Ein vollständiger Umsatz des Alkins **15** konnte bei höherer Kupferbeladung mit 2.5 Katalysatoräquivalenten CSA (Eintrag 14) erreicht werden. Markovnikov- und anti-Markovnikovprodukt wurden in einem Verhältnis von **19:16** = 71:1 gebildet. Das Nebenprodukt mit dem größten Anteil war das Dimethylacetal **83** als Folgeprodukt der anti-Markovnikov-Hydratisierung.

Der neutrale Gold(I)-Chloridokomplex **144** wurde im Screening ohne und mit Aktivierung durch AgOTf (**88**) getestet (Einträge 15,16). Erwartungsgemäß zeigte sich in Gegenwart des Kokatalysators ein deutlich höherer Umsatz und 91.6 mol% des Produkts. Obwohl vergleichbare Komplexe für gewöhnlich eine Aktivierung erfordern,³⁵ konnten unter den Standardbedingungen des Mikrowellenscreenings ohne AgOTf immerhin 39.3 mol% des Ketons generiert werden. Eine vergleichbare Menge wurde mit dem System bestehend aus $\text{AuCl}(\text{THT})$ (**145**, THT = Tetrahydrothiophen) und Dimethylphosphinoxid (**93**) in äquimolarem Verhältnis gefunden.

2.3.4.6 Fazit

Unter den im Screening evaluierten potentiellen Katalysatorsystemen konnten die interessantesten Ergebnisse mit Cobalt, Iridium und Kupfer erzielt werden. Die drei Systeme zeigten eine Markovnikov-Selektivität und katalysierten die Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol (**15**) zu 11-Hydroxyundecan-2-on (**19**). Die besten Resultate wurden jeweils in wässrigem Methanol erhalten. Während mit $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (2 mol%) in Gegenwart von CSA (10 mol%) 52 mol% Methylketon generiert werden konnten, zeigten die Katalysatorsysteme bestehend aus $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (4 mol%), TPP (4 mol%) und CSA (25 mol%), bzw. Cu_2O (10 mol%) und CSA (25 mol%) in den analytischen Experimenten Ketonausbeuten zwischen 85–89 mol%.

Auch der Goldkomplex **144** zeigte mit Aktivierung durch AgOTf eine hohe Aktivität und Selektivität, jedoch existieren bereits einige vergleichbare Katalysatoren mit einfacheren Phosphanliganden, wie beispielsweise $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$.³⁵

2.3.5 Präparative Experimente

Mit den drei Katalysatorsystemen $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2 + \text{CSA}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{TPP} + \text{CSA}$ und $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CSA}$ wurden präparative Hydratisierungen von 10-Undecin-1-ol (**15**) als aliphatischem und 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**146**) als aromatischem Substrat durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

Bei der iridiumkatalysierten Hydratisierung des aliphatischen Alkins (Eintrag 1) wurde im präparativen Experiment mit 57 mol% Methylketon **19** im Rohprodukt ein etwas besserer Wert erreicht als im analytischen Experiment im Verlauf des Screenings (52 mol%). Das Reaktionsprodukt konnte nach säulenchromatographischer Trennung des Rohprodukts in einer Ausbeute von 54% als farbloser Feststoff isoliert werden. Bei der Hydratisierung des aromatischen Substrats **146** (Eintrag 2) wurden im Reaktionsgemisch hingegen nur 38 mol% 4-*tert*-Butylacetophenon (**147**) NMR-spektroskopisch beobachtet. Im Spektrum zeigte sich außerdem ein sehr breites Signal zwischen δ_{H} 6.3–7.5, das auf eine Polymerisation des 1-Alkins als Nebenreaktion deutet. Eine säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts lieferte ein Substanzgemisch. Die Isolierung von **147** gelang durch eine anschließende Kugelrohrdestillation in Vakuum in einer Ausbeute von 35%.

Tabelle 2.8: Präparative Hydratisierungsexperimente mit den Substraten 10-Undecin-1-ol (**15**) und 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**146**).

$\text{R} \text{---} \text{C} \equiv \text{C}$		$\xrightarrow[\text{MeOH/H}_2\text{O (4:1)}]{[\text{Kat/Ligand}], \text{Additiv}}$		$\text{R} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}$	
15: R = (CH ₂) ₉ OH 146: R = 4- <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄		MW: 160 °C, 15 min		16: R = (CH ₂) ₉ OH 147: R = 4- <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄	
Nr.	Metallvorläufer (Äq.)	Ligand (Äq.)	Additiv	Substrat	Keton [%] ^a
1	[Ir(COD)Cl] ₂ (0.02)	-	CSA (0.10)		57 (54)
2					38 (35)
3	Co(OAc) ₂ (0.04)	TPP (0.04)	CSA (0.25)		83 ^b (82)
4					98 (95)
5	Cu ₂ O (0.10)	-	CSA (0.25)		85 ^c (85)
6					85 (72) ^d

Reaktionsbedingungen: 10-Undecin-1-ol: 200 µL, 1.04 mmol, 0.20 M; 4-*tert*-Butylphenylacetylen: 200 µL, 1.11 mmol, 0.21 M. Katalysator/Ligand/Additiv: Äquivalente bezogen auf das Substrat sind in Klammern angegeben. Methanol: 4.0 mL; H₂O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 53.4 bzw. 50.0 Äquivalente. MW: 160 °C, 15 min. ^aqNMR-Ausbeuten sind in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurden durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. Isolierte Ausbeuten sind in Klammern angegeben. ^bNMR-Ausbeuten sind relativ zum Integral des CH₂OH-Endgruppensignals aller Reaktionskomponenten angegeben. ^cErgebnis des analytischen Experiments. ^dIsoliert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nach Umkristallisation aus EtOAc.

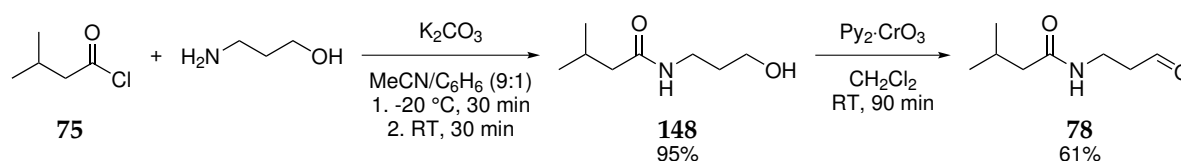
Die Ausbeute der cobaltkatalysierten Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol (**15**) war im präparativen Maßstab (Eintrag 3) mit 83 mol% **19** etwas niedriger als im analytischen Experiment (89 mol%). Der Katalysator und andere nicht flüchtige Komponenten wurden durch eine Kugelrohrdestillation im Vakuum abgetrennt und das Keton nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 82% isoliert. Das aromatische Alkin **146** wurde unter Cobaltkatalyse (Eintrag 4) praktisch quantitativ (98 mol%) in das Keton überführt, das nach destillativer Abtrennung des Katalysators und chromatographischer Trennung in einer Ausbeute von 95% erhalten wurde.

Die präparative Hydratisierung von 10-Undecinol (**15**) mit Cu_2O und CSA (Eintrag 5) lieferte das Markovnikov-Hydratisierungsprodukt **19** nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts in einer Ausbeute von 85%, was dem Wert des analytischen Experiments entspricht. Mit 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**146**) als Substrat (Eintrag 6) wurden im Rohgemisch 85 mol% des Acetophenons **147** mittels qNMR detektiert. Bei der chromatographischen Reinigung des Rohprodukts konnten nicht alle Nebenprodukte vollständig abgetrennt werden. Das isolierte Material enthielt neben 93 mol% des Acetophenons **147** noch 6 mol% des Dimethylacetals sowie 1 mol% des anti-Markovnikov-Produkts als Verunreinigung. Das Keton **147** wurde nach Derivatisierung und Umkristallisation in Form des 2,4-Dinitrophenylhydrazons in einer Ausbeute von 72% erhalten.

2.3.5.1 Versuche zur Isolierung des *Diplocardia longa* Luciferins

N-Propargyl-3-methylbutanamid (**77**) war aufgrund der Hydrophilie des anti-Markovnikov-Hydratisierungsprodukts, dem Luciferin **78**, und der damit verbundenen schlechten Extrahierbarkeit nicht als Modellsubstrat für das Screening geeignet.

Die bekannte Totalsynthese (Schema 2.6) umfasst die Bildung des Amids **148** aus Isovalerylchlorid (**75**) und 3-Amino-1-propanol und anschließende Oxidation des Alkohols zum Aldehyd **78** mit Collins-Reagenz¹⁵⁶ (Chromtrioxid-Pyridin-Komplex).¹⁰⁷ Die Darstellung des Luciferins **78** durch eine katalytische Hydratisierung des Alkins **77** ist somit erstrebenswert, da sie eine alternative Möglichkeit zur Synthese des Naturstoffs darstellt, bei der der Einsatz von Chromreagenzien vermieden werden kann.

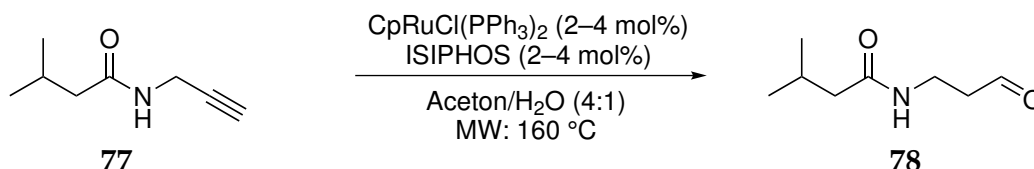


Schema 2.6: Totalsynthese des *Diplocardia longa* Luciferins **78** ausgehend von Isovalerylchlorid **75**.¹⁰⁷

Zunächst wurden Versuche zu einer katalytischen Hydratisierung des Alkins **77** unter Mikrowellenbedingungen mit dem $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ -ISIPHOS Katalysatorsystem unternommen. Das Substrat wurde in Gegenwart von 2 bzw. 4 mol% des Metallvorläufers und des Liganden in wässrigem Aceton im Mikrowellenreaktor auf 160 °C

erhitzt. Um eine Extraktion des Produkts zu vermeiden, wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch ohne weitere Aufarbeitung nach Zugabe eines internen Standards bis zur Trockene eingengt und mittels qNMR analysiert. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Tabelle 2.9: Versuche zur katalytischen Hydratisierung von **77** mit $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ -ISIPHOS unter Mikrowellenbedingungen.

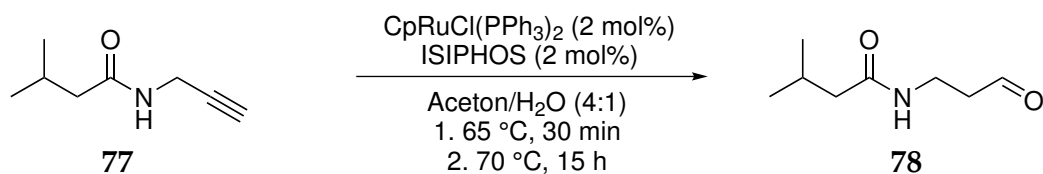


Eintrag	Katalysator	Zeit	Aldehyd [%]	Alkin [%]	Σ [%]
1	2 mol%	15 min	40.8	50.9	91.7
2	4 mol%	15 min	63.0	27.5	90.5
3	4 mol%	3 × 15 min	66.0	17.2	83.2

Reaktionsbedingungen: Alkin: 69.6 mg, 0.50 mmol; Katalysator/Ligand: 2–4 mol%; Aceton: 2.0 mL; Wasser 0.5 mL, 27.7 mmol, 55.5 Äq.; MW: 160 °C. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt.

Mit einer Katalysatorbeladung von 2 mol% und einer Reaktionszeit von 15 Minuten (Eintrag 1) wurde ein überraschend geringer Umsatz des Alkins festgestellt. Durch Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 4 mol% (Eintrag 2) konnte eine Verbesserung erreicht werden, jedoch wurden dennoch fast 30 mol% Edukt beobachtet. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf insgesamt 3 × 15 Minuten (Eintrag 3) konnte die Aldehydausbeute hingegen nicht gesteigert werden, was für eine Deaktivierung des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen spricht. Im letzten Experiment wurden neben den Signalen des Alkins und des Aldehyds zusätzlich kleine Signale im olefinischen Bereich des ^1H NMR-Spektrums beobachtet.

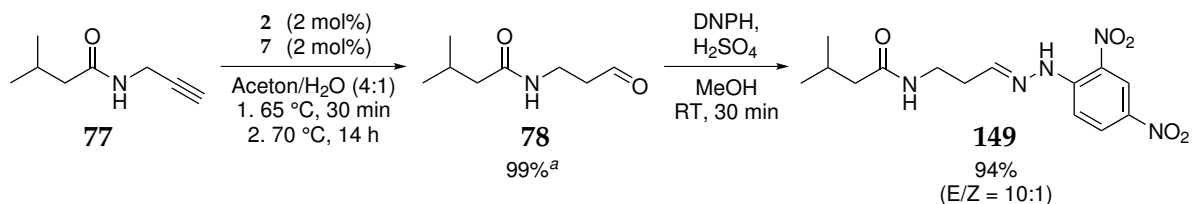
Um zu untersuchen, ob die katalytische Hydratisierung von **77** zum Luciferin **78** bei niedrigerer Temperatur und längerer Reaktionszeit realisierbar ist, wurde ein Experiment unter den Literaturbedingungen²³ für $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ -ISIPHOS-katalysierte Reaktionen mit konventionellen Heizmethoden durchgeführt (Schema 2.7).



Schema 2.7: Katalytische Hydratisierung von **77** mit konventionellen Heizmethoden.

Nach 30-minütiger Präkomplexierung von Rutheniumprecursor und Ligand wurde das Substrat zugegeben und über Nacht auf 70 °C erhitzt. Nach 15 Stunden konnte dünnenschichtchromatographisch ein vollständiger Umsatz des Edukts festgestellt werden. Das nach säulenchromatographischer Reinigung isolierte Material zeigte im ^1H NMR-Spektrum die Gegenwart von einer zweiten Verbindung mit einem Stoffmengenanteil von etwa 25 mol%. Bei der Verunreinigung handelt es sich, aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Luciferins,¹⁰⁷ vermutlich um die aus **78** während der chromatographischen Aufreinigung hervorgegangene Carbonsäure. Diese Vermutung wird durch ein zusätzliches Signal im ^{13}C NMR-Spektrum bei $\delta = 175.1$ ppm gestützt.

In einem weiteren Experiment wurde die Reaktion wie zuvor durchgeführt, die Ausbeute des Aldehyds nach Zugabe eines internen Standards aus dem Rohprodukt bestimmt und das Luciferin nach Derivatisierung in Form des Dinitrophenylhydrazons (**149**) isoliert (Schema 2.8).



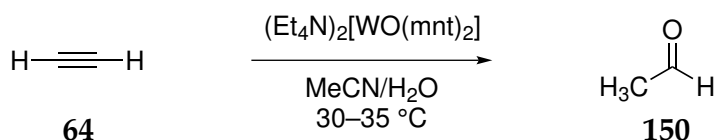
Schema 2.8: Katalytische Hydratisierung von **77** und Isolierung des Luciferins als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (**149**). DNPH = 2,4-Dinitrophenylhydrazin. ^aBestimmt mittels qNMR gegen 1,1,2,2-Tetrachlorethan als internem Standard.

Unter den Reaktionsbedingungen konnte das Alkin **77** quantitativ in den Aldehyd überführt und das Luciferin nach Derivatisierung in einer Ausbeute von 94% bezogen auf **77** als Dinitrophenylhydrazon **149** isoliert werden. Das Produkt fällt als *E/Z*-Isomerengemisch an, dessen Verhältnis im ^1H NMR-Spektrum 10:1 betrug.

3 Untersuchung der Alkinhydratisierung durch $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ ¹⁵⁷

3.1 Einleitung und theoretischer Hintergrund

Katalysatoren für die Alkinhydratisierung mit Elementen der Gruppen 1–7 des Periodensystems sind selten.¹ Mit Wolfram als Zentralmetall existiert bislang nur ein einzelner Bericht zur Addition von Wasser an Acetylen (**64**) zu Acetaldehyd (**150**) in Gegenwart des Wolfram(IV)-Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**, Abbildung 3.1a, mnt = Maleonitridithiolat) in Acetonitril–Wasser-Gemischen (Schema 3.1).²⁷ Komplex **151** wurde 1996 von SARKAR *et al.* als Modell und funktionales Analogon des aktiven Zentrums des Enzyms Acetylenhydratase (Abbildung 3.1b) vorgestellt.¹⁵⁸



Schema 3.1: Katalytische Hydratisierung von Acetylen (**64**) zu Acetaldehyd (**150**) mit $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**).²⁷

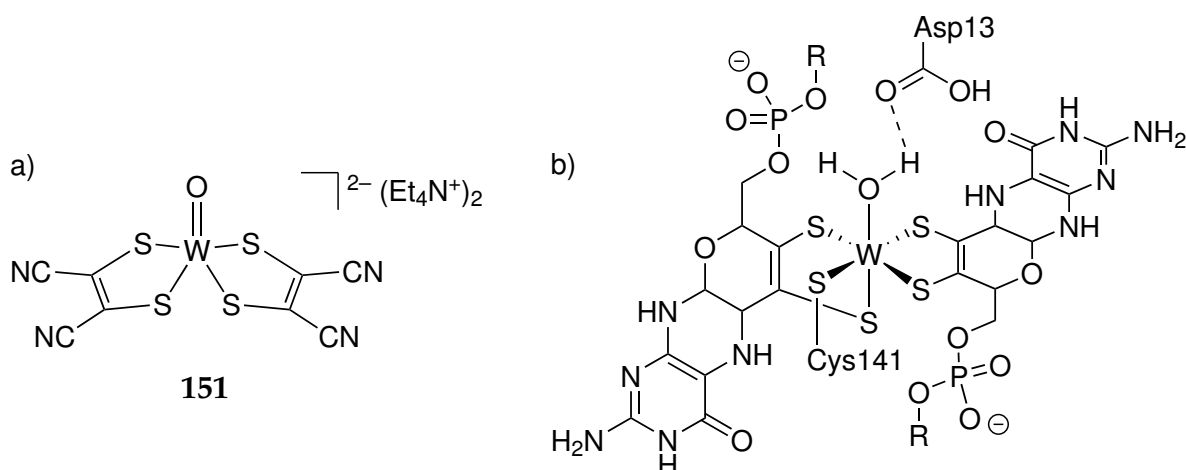


Abbildung 3.1: a) Wolfram(IV)-Komplex $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) als Imitation des aktiven Zentrums der Acetylenhydratase.²⁷ b) Schematische Darstellung des aktiven Zentrums der Acetylenhydratase.^{159–161}

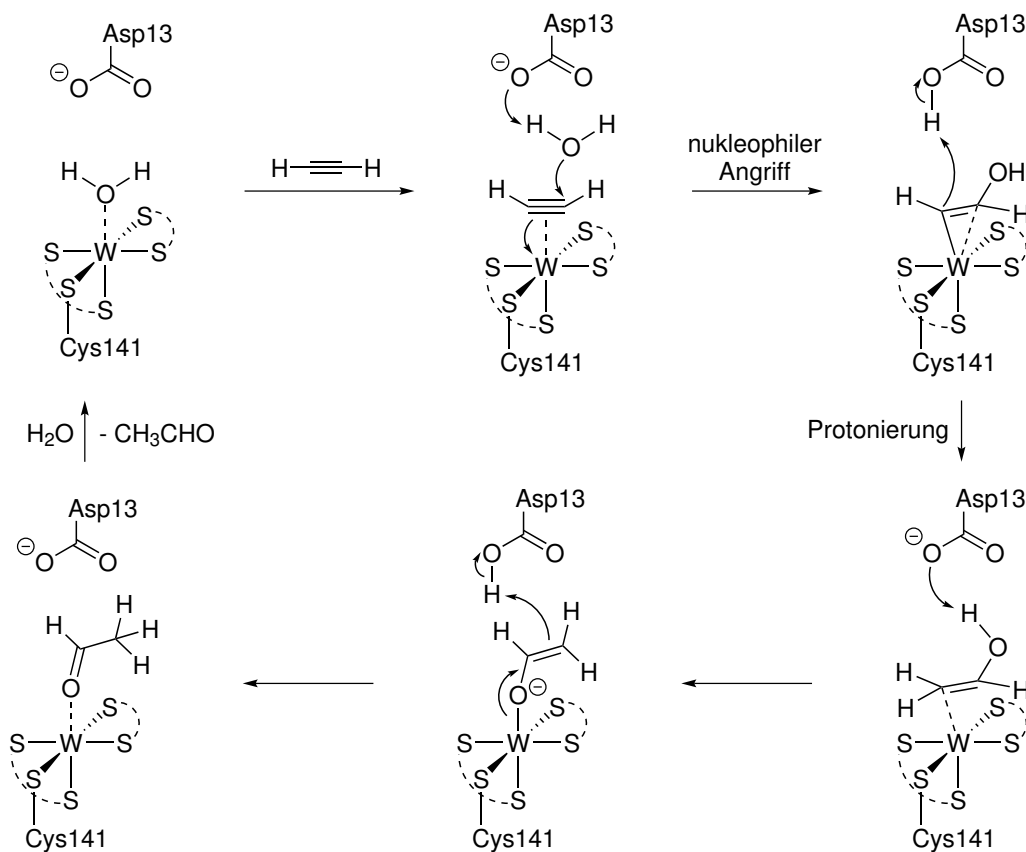
Acetylenhydratase ist ein wolframhaltiges Eisen-Schwefel-Protein, das die Addition von Wasser an Acetylen (**64**) zu Acetaldehyd (**150**) katalysiert und wurde 1995 aus dem anaeroben Bakterium *Pelobacter acetylenicus* isoliert.^{162–164} Das Wolframatom im aktiven Zentrum wird von den Dithiolengruppen der beiden Pyranopterindithiolat Cofaktoren, dem Schwefelatom einer Cysteinseitenkette sowie einem Wassermolekül leicht verzerrt, oktaedrisch koordiniert.¹⁵⁹ Voraussetzung für die katalytische Aktivität des Enzyms ist eine Aktivierung durch starke Reduktionsmittel wie Dithionit oder Titan(III)-Citrat notwendig.^{159,164–166} In Gegenwart von Luftsauerstoff geht diese Aktivität irreversibel verloren, weshalb die aktive Form vermutlich ein Wolfram(IV)-Zentrum beinhaltet.

Der Mechanismus der enzymatisch katalysierten Reaktion ist auch auf Basis von kristallographischen Daten des Enzyms nicht offensichtlich.^{159,165} Der wolframgebundene Wasserligand besitzt mit 2.04 Å einen W–O-Bindungsabstand, der genau zwischen den Werten liegt, die für einen Hydroxidoliganden (1.9–2.1 Å) und koordiniertes Wasser (2.0–2.3 Å) erwartet werden.¹⁵⁹ Die möglichen beiden Interpretationen der experimentellen Daten lassen sich mit je einer wahrscheinlicheren Hypothese zum Mechanismus assoziieren. Ein Hydroxidoligand stellt ein starkes Nukleophil dar, während koordiniertes Wasser über Wasserstoffbrückenbindung zum protonierten Asp-13 eine positive Partiaalladung am Sauerstoff erhalten und als Elektrophil reagieren könnte.¹⁵⁹

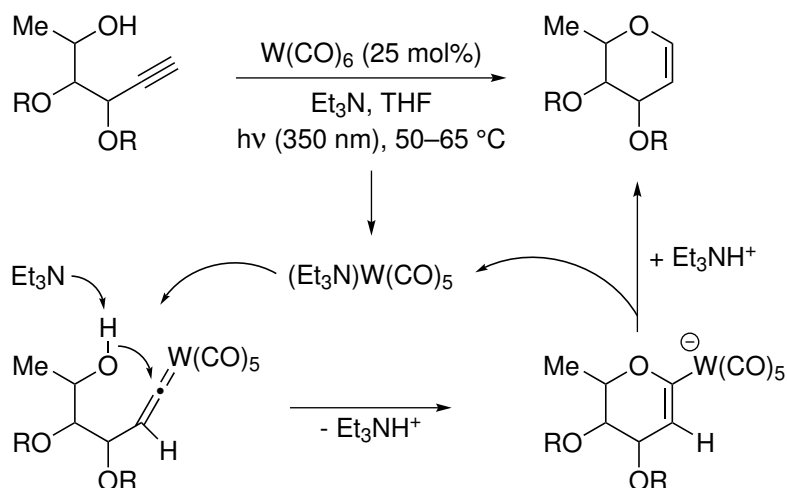
Es wurden unterschiedliche mechanistische Hypothesen aufgestellt und in theoretischen Studien intensiv untersucht.^{160,161,167–169} Die aktuellsten Arbeiten bevorzugen einen metallbasierten Mechanismus über die Koordination des Alkins an das Metallzentrum, die nukleophile Addition von Wasser an die C≡C-Dreifachbindung als Schlüsselschritt unter Beteiligung des Asp13-Carboxylats, die Protonierung des Intermediats unter Freisetzung des Vinylalkohols sowie die abschließende Tautomerisierung zu Acetaldehyd (vgl. Schema 3.2).^{161,168,169}

Auch wenn abgesehen von Komplex **151** bis heute keine anderen Wolframkomplexe bekannt sind, die die Alkinhydratisierung katalysieren, gelingt die verwandte intramolekulare Hydroalkoxylierung von Alkinolen mit W(CO)₆ in Gegenwart von Triethylamin unter Aktivierung mit UV-Licht (Schema 3.3).¹⁷⁰

Die katalytisch aktive Spezies (Et₃N)W(CO)₅ entsteht bei Bestrahlung aus W(CO)₆ in Gegenwart von Triethylamin. Die Cycloisomerisierung verläuft vermutlich über ein Wolfram-Vinylidenintermediat unter regioselektiver, nukleophiler Addition zu einer anionischen Wolfram-Vinylspezies. Durch die abschließende Protonierung wird der



Schema 3.2: Auf Basis theoretischer Studien postulierter Reaktionsmechanismus der enzymatischen Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd via nukleophile Addition von Wasser unter Beteiligung von Carboxylat als allgemeine Base und Säure.¹⁶¹



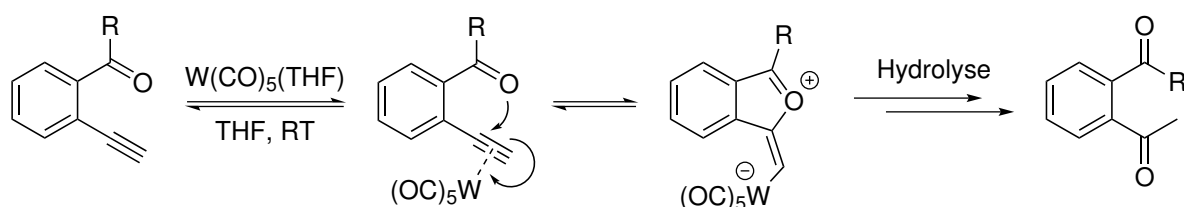
Schema 3.3: Cycloisomerisierung von Alkinolen in Gegenwart von Triethylamin und $\text{W}(\text{CO})_6$ unter Aktivierung mit UV-Licht.¹⁶¹

Katalysator zurückgebildet und das Produkt freigesetzt.¹⁷⁰ Der Vinylidenmechanismus der wolframkatalysierten Cycloisomerisierung ist somit vergleichbar mit dem Mechanismus der rutheniumkatalysierten anti-Markovnikov Hydratisierung terminaler Alkine.^{21,25,40} Gemein ist beiden Reaktionen die Koordination des Alkins, die Umlagerung zu einer Vinylidenspezies und die Addition des Nukleophils an den Vinyliden- α -Kohlenstoff. Da bei der Hydroalkoxylierung eine Tautomerisierung zu einem Metallacylintermediat wie bei der Hydratisierung nicht möglich ist, findet die Hydrodemetallierung auf Stufe eines α -Alkoxyvinyl- anstelle eines Acylkomplexes statt.

Die Möglichkeit eines Vinylidenmechanismus wurde ebenfalls für die enzymatische Hydratisierung mit Acetylenhydratase in Betracht gezogen^{160,165,167} und von HILLIER *et al.* auf Basis von DFT-Rechnungen vorgeschlagen.¹⁶⁰

Andererseits führen Reaktionen von *o*-Ethinylphenylketonen in Gegenwart des Wolframkatalysators $W(CO)_5(THF)$ und Wasser zu *o*-Diacylbenzolen (Schema 3.4).¹⁷¹

Der Mechanismus der Reaktion umfasst die Bildung eines π -Alkin-Komplexes, den Angriff des benachbarten Carbonylsauerstoffs an der koordinierten $C\equiv C$ -Dreifachbindung sowie die Hydrolyse des cyclischen Intermediats.¹⁷¹ Dieser mechanistische Verlauf gleicht wiederum dem der quecksilber- oder gold-katalysierten Hydratisierungen terminaler Alkine mit Markovnikov-Selektivität.^{1,10,35}



Schema 3.4: $W(CO)_5(THF)$ -katalysierte Reaktion von *o*-Ethinylphenylketonen zu *o*-Diacylbenzolen in Gegenwart von Wasser.¹⁷¹

Die Hydratisierung von Acetylen (**64**) zu Acetaldehyd (**150**) mit $(Et_4N)_2[WO(mnt)_2]$ (**151**) als Katalysator wurde auf Basis von DFT-Rechnungen anhand verschiedener Modelle (Hydroxido-, Aqua- und Oxido-Wolframkomplexe) untersucht.¹⁷² Der Reaktionsverlauf über eine Addition von Wasser an das koordinierte Alkin unter Basenaktivierung durch den Hydroxidoliganden in $[W(\eta^1-OH)(mnt)_2(\eta^2-C_2H_2)]^-$ (vgl. Abbildung 3.2) zeigte mit ~ 20 kcal/mol die geringste Energiebarriere. Rechnungen mit den Aqua- und Oxido-Modellen ergaben Barrieren von ≥ 30 kcal/mol.

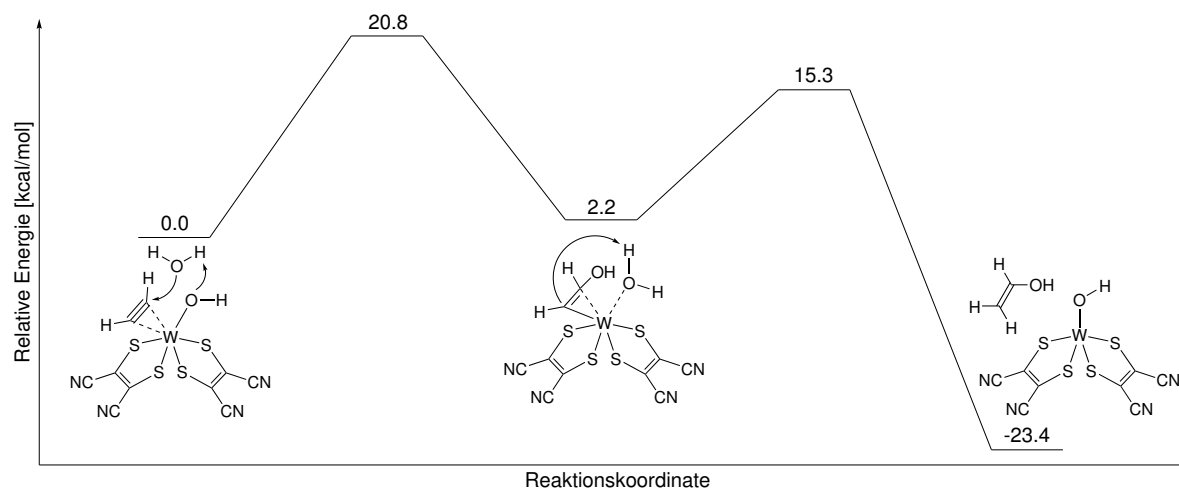


Abbildung 3.2: Auf Basis von DFT-Rechnungen bestimmtes Energieprofil der Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd ausgehend von $[W(\eta^1\text{-OH})(\text{mnt})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^-$.¹⁷²

Eine Differenzierung zwischen den möglichen Mechanismen wäre mit höheren Alkinen als Substrat anhand der Reaktionsprodukte möglich. Ein Mechanismus über eine π -Aktivierung des Alkins würde das korrespondierende Methylketon (Markovnikov-Produkt) und ein Vinylidenmechanismus den Aldehyd (anti-Markovnikov-Produkt) hervorbringen. Obwohl Komplex **151** als Werkzeug zur experimentellen mechanistischen Untersuchung der wolframkatalysierten Alkinhydratisierung entwickelt wurde,^{27,158} existieren bislang keine Berichte zu Reaktionen mit höheren Alkinen.

Substituierte Acetylene wie Propin, *p*-Tolylacetylen, Propiolsäure oder Acetylendicarbonsäure wurden als mögliche Substrate der Acetylenhydratase untersucht, werden jedoch nicht enzymatisch umgesetzt und wirken als kompetitive Inhibitoren.¹⁶⁴

3.2 Aufgabenstellung

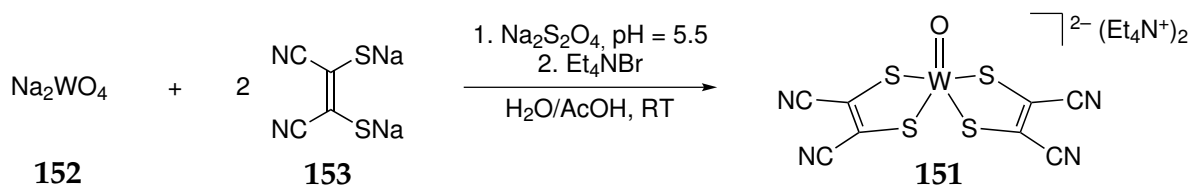
Die katalytische Aktivität und Regioselektivität des Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) bei der Hydratisierung höherer Alkine soll am Beispiel von 10-Undecin-1-ol (**15**) als Modellsubstrat untersucht werden. Die Hydratisierungsversuche sollen sowohl unter thermischen Bedingungen, als auch unter den Standardbedingungen des Mikrowellen-assistierten Katalysatorscreenings durchgeführt und die Produktverteilungen der Reaktionen durch ^1H -qNMR-Analyse bestimmt werden.

Zusätzlich soll die in der Literatur²⁷ beschriebene Aktivität von **151**, die Hydratisierung von Acetylen (**64**), verifiziert und das Reaktionsprodukt Acetaldehyd (**150**) sowohl direkt spektroskopisch als auch durch Derivatisierung zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen werden.

3.3 Resultate und Diskussion

3.3.1 Darstellung des Wolfram-Komplexes

Das Komplexanion $[\text{WO}(\text{mnt})_2]^{2-}$ wurde entsprechend der Literaturvorschrift¹⁵⁸ aus Natriumwolframat (**152**) und Natriummaleonitrildithiolat (**153**) in wässriger Natriumdithionitlösung bei $\text{pH} = 5.5$ synthetisiert. Das Salz $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) wurde durch Zugabe von Tetraethylammoniumbromid gefällt und aus Acetonitril-Diethylether (1:1) umkristallisiert (Schema 3.5).



Schema 3.5: Synthese des Wolfram-Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) aus Natriumwolframat und Natriummaleonitrildithiolat.¹⁵⁸

Der dunkel-violette Komplex wurde anhand von NMR- und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Im Protonenspektrum (Abbildung 3.3) sind lediglich die Signale der Tetraethylammonium-Kationen zu sehen. Die Methylengruppen liefern erwartungsgemäß ein Quartett (${}^3J_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$), während das Triplett der Methylgruppen durch eine Kopplung zum Stickstoff (${}^3J_{{}^{14}\text{N},{}^1\text{H}} = 1.9 \text{ Hz}$) zusätzlich zu einem 1:1:1-Triplett (${}^{14}\text{N}: I = 1$) aufgespalten wird.¹⁷³

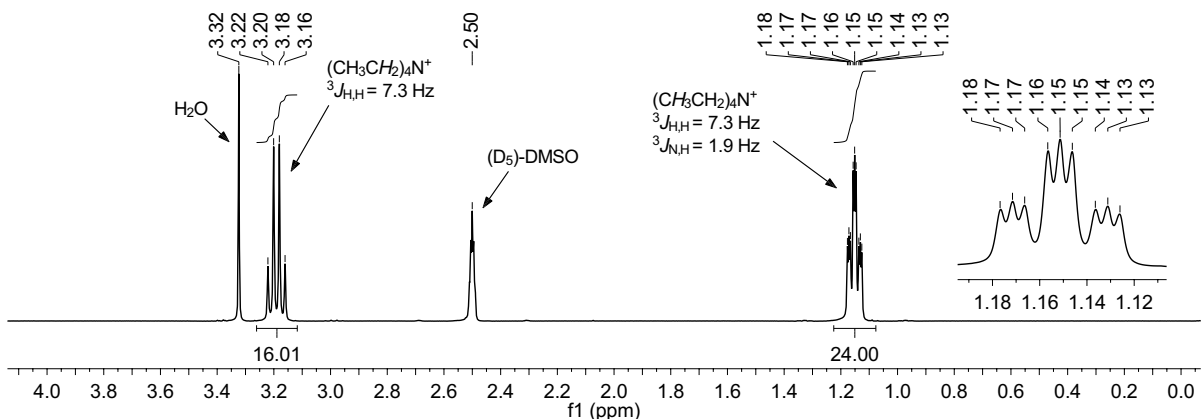


Abbildung 3.3: ${}^1\text{H}$ NMR-Spektrum des Komplexes **151** in (D_6) -DMSO.

Im ^{13}C NMR-Spektrum (Abbildung 3.4) wird ein Singulett für die Et_4N^+ -Methyl- (δ_{C} 7.0) und ein 1:1:1-Triplett (δ_{C} 51.4, $^1J_{^{14}\text{N},^{13}\text{C}} = 3.0\text{ Hz}$) für die Methylenkohlenstoffe beobachtet. Die Signale des mnt-Liganden finden sich bei δ_{C} 119.0 ($\text{C}\equiv\text{N}$) und δ_{C} 140.4 (C-2/3). Die chemische Verschiebung der Kohlenstoffe C-2 und C-3 ist charakteristisch, da sie empfindlich auf Änderungen des Oxidationszustands des Wolframzentrums reagiert. Zum Vergleich besitzen C-2/3 des Wolfram(VI)-Komplexes $[\text{WO}_2(\text{mnt})]^{2-}$ eine Verschiebung von δ_{C} 123.3.¹⁵⁸

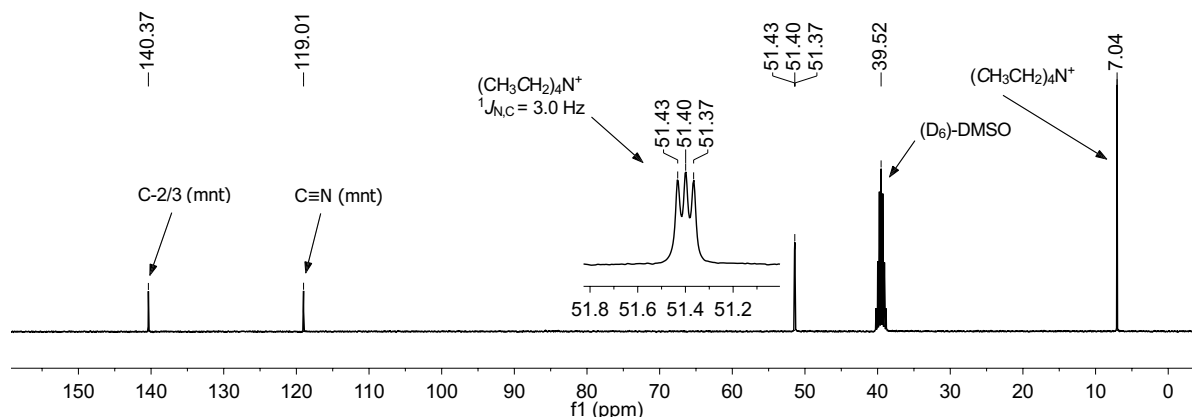
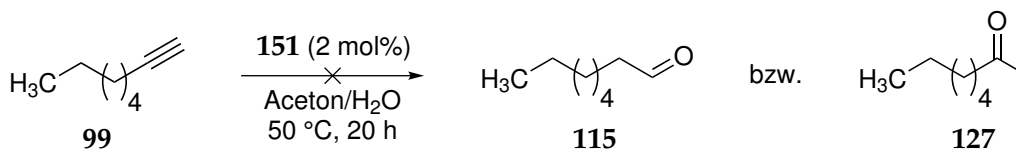


Abbildung 3.4: ^{13}C NMR-Spektrum des Komplexes **151** in (D_6) -DMSO.

3.3.2 Versuche zur Hydratisierung höherer Alkine

Ein früheres Experiment innerhalb der Arbeitsgruppe mit 1-Octin (**99**) und 2 mol% des Wolfram-Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) in wässrigem Aceton bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ (Schema 3.6) hatte bei der GC-MS Analyse des Reaktionsgemischs nach 20 Stunden ausschließlich unreaktiertes Edukt gezeigt.¹⁵⁷



Schema 3.6: Versuchte katalytische Hydratisierung von 1-Octin (**99**) mit 2 mol% $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**).¹⁵⁷

Im Rahmen des Mikrowellen-assistierten Katalysatorscreenings wurde auch eine Reihe etablierter Hydratisierungskatalysatoren mit Markovnikov- und anti-Markovnikov-Selektivität untersucht (vgl. Kapitel 2, Abschnitt 2.3.3). Jeder der evaluierten Katalysatoren zeigte unter den Bedingungen des Screenings signifikante Aktivität.

Die Hydratisierung höherer Alkine durch $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) wurde mit einer Katalysatorbeladung von 20 mol% unter den Standardbedingungen des Mikrowellenscreenings (160 °C, 15 min) mit 10-Undecin-1-ol (**15**) als Substrat getestet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Hydratisierungsversuche mit Substrat 10-Undecin-1-ol (**15**) und $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) als Katalysator.

Nr.	Katalysator	(Äq.)	Solvens	15 [%]	16 [%]	19 [%]	20 [%]	35^a [%]	Σ [%]
1 ^b	$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$	(0.20)	Aceton	96.8	0.7	n.d. ^c	n.d. ^c	n.d. ^c	97.5
2 ^b	-		Aceton	88.4	1.1	0.8	0.0	0.8	91.1
3	-		Aceton	97.1	0.3	0.0	1.2	0.8	99.4
4	$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$	(0.20)	Aceton	97.8	0.1	0.0	1.4	0.7	100.0
5	$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$	(0.20)	MeCN ^d	97.1	0.2	0.0	1.5	0.5	99.3
6 ^e	$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$	(0.20)	Aceton	97.8	0.2	0.0	1.7	0.8	100.5 ^f

Reaktionsbedingungen: MW: 160 °C, 15 min. Alkin: 50 µL, 0.26 mmol; Katalysator: 20 mol%, Äquivalente bezogen auf das Substrat sind in Klammern angegeben. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,1,2,2-Tetrachlorethan bzw. 1,3-Dinitrobenzol bestimmt. ^aAllenol **35** ist zu 0.8 mol% als Verunreinigung im eingesetzten Substrat enthalten. ^bUndestilliertes Substrat kommerzieller Qualität (20 µL, 0.10 mmol). ^cAufgrund eines geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses konnten **19**, **20** und **35** nicht verlässlich detektiert werden. ^d MeCN–H₂O-Verhältnis: 2:1 (v/v). ^eReaktion wurde im Schlenkrohr 24 Stunden auf 60 °C erhitzt. ^fDie Wiederfindung von >100% spiegelt den experimentellen Fehler wider.

In einem ersten Vorversuch (Tabelle 3.1, Eintrag 1) mit 20 mol% des Wolframkomplexes **151** und Alkin **15*** in Aceton–Wasser (4:1) wurden bei der NMR-spektroskopischen Analyse des Rohgemischs neben 96.8 mol% des unreaktierten Substrats **15** auch geringe Mengen (0.7 mol%) des Aldehyds **16** detektiert. Diese Beobachtung könnte zu der Schlussfolgerung verleiten, dass es sich bei Komplex **151** um einen anti-Markovnikov Hydratisierungskatalysator handelt. Dies erscheint jedoch aufgrund der geringen *turnover number* von TON = 0.035 äußerst unwahrscheinlich.

Tatsächlich wurde in einem Kontrollexperiment ohne den Wolframkomplex unter ansonsten identischen Bedingungen (Eintrag 2) sogar noch mehr Aldehyd (1.1 mol%) im Rohgemisch beobachtet. Der Aldehyd wurde bei einer NMR-spektroskopischen

* kommerzielle Qualität: Alfa Aesar, Reinheit 96%.

Analyse des eingesetzten Substrats als Verunreinigung identifiziert, wird jedoch möglicherweise ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen gebildet, wenn Autoxidationsverunreinigungen im Alkin enthalten sind.

Das Substrat wurde durch eine Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt, wodurch der Aldehydgehalt im Edukt auf <0.3 mol% gesenkt werden konnte. Mit dem gereinigten Alkin wurde weder unter Mikrowellenbedingungen in Aceton–Wasser bzw. Acetonitril–Wasser (Einträge 4,5) noch in einem Experiment unter thermischen Bedingungen (60 °C, 24 h; Eintrag 6) die Bildung von Markovnikov- oder anti-Markovnikov-Hydratisierungsprodukten von **15** beobachtet. Die Zusammensetzung der Reaktionsrohgemische entsprach bei allen drei Experimenten der des Kontrollexperiments (Eintrag 3) ohne Komplex **151**. Es konnte somit keine katalytische Aktivität von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) gegenüber höheren Alkinen festgestellt werden.

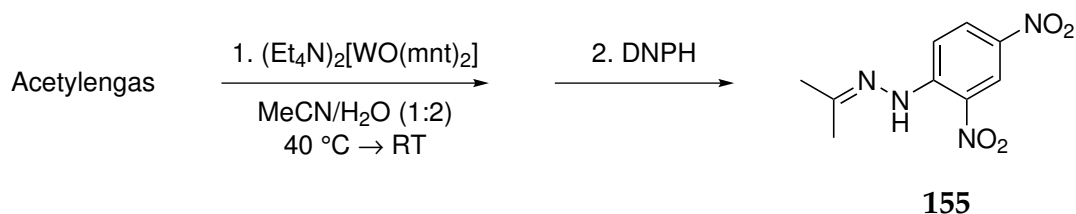
3.3.3 Versuche zur Hydratisierung von Acetylen

Um die aus den vorangegangenen Experimenten abgeleitete Inaktivität des Komplexes **151** gegenüber höheren Alkinen zu untermauern, sollte die von SARKAR *et al.* beschriebene Aktivität von **151**, die Hydratisierung von Acetylen (**64**) zu Acetaldehyd (**150**),²⁷ reproduziert werden.

In der Originalarbeit zur Acetylenhydratisierung durch $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) sind zwei verschiedene Arten von Experimenten beschrieben.²⁷ Im ersten Fall (dynamische Bedingungen) wird ein kontinuierlicher Acetylenstrom über vier Stunden in eine auf 30–35 °C temperierte Lösung des Komplexes **151** in Acetonitril–Wasser eingeleitet – von SARKAR „*assay for catalytic activity*“ genannt. Im zweiten Fall (statische Bedingungen) wird der Komplex im mit Acetylen (**64**) gesättigten Solvensgemisch gelöst und im geschlossenen Reaktionsgefäß unter Acetylenatmosphäre bei 30 °C vier Stunden inkubiert – von SARKAR als „*turnover experiment*“ bezeichnet. Die Reaktionsprodukte wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert und anhand ihres Schmelzpunkts und ihrer HPLC-Retentionszeit, unter Verwendung von Acetaldehyd-Dinitrophenylhydrazon (**154**) als Referenzsubstanz, charakterisiert.²⁷

Innerhalb der Arbeitsgruppe war bereits ein statisches Experiment mit Acetylen (**64**) aus einer handelsüblichen Druckgasflasche durchgeführt worden.¹⁵⁷ Eine Lösung des Komplexes **151** wurde bei 40 °C mit Acetylen gas gesättigt und über Nacht bei Raum-

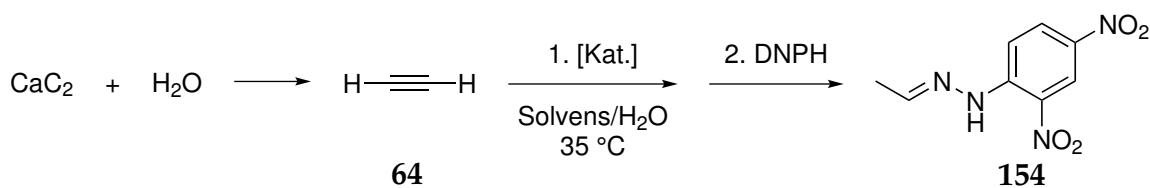
temperatur im verschlossenen Kolben gerührt (Schema 3.7). Der Niederschlag, der sich nach Derivatisierung der Reaktionslösung mit salzsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung gebildet hatte, wurde ^1H NMR-spektroskopisch überraschenderweise als Aceton-Dinitrophenylhydrazon (**155**) identifiziert.¹⁵⁷



Schema 3.7: Unerwartete Isolierung von Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon (**155**) bei der versuchten katalytischen Hydratisierung von Acetylen (**64**) zu Acetaldehyd (**150**)

Die Gegenwart von Aceton im Reaktionsgemisch ist nicht auf eine Hydratisierungsreaktion zurückzuführen, sondern darauf, dass Aceton in Druckgasflaschen als Lösungsmittel für das Acetylen zum Einsatz kommt.¹⁷⁴ Um die Acetylenhydratisierung mit Komplex **151** unter acetonfreien Bedingungen zu untersuchen, wurde Acetylen (**64**) in den nachfolgenden Experimenten aus Calciumcarbid (CaC_2) und Wasser erzeugt (Schema 3.8).

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt, um eine Oxidation von Komplex **151** zum inaktiven Wolfram(VI)-Komplex $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}_2(\text{mnt})_2]$ (**156**) zu verhindern.²⁷ Das aus Calciumcarbid erzeugte Acetylen wurde vor Einleitung in die Katalysatorlösung durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure gespült, um polare Verunreinigungen zu entfernen.



Schema 3.8: Versuche zur katalytischen Hydratisierung von Acetylen (**64**) zu Acetaldehyd (**150**) unter acetonfreien Bedingungen durch Erzeugung von Acetylen aus Calciumcarbid.

Im Experiment unter statischen Bedingungen wurde der Wolframkomplex **151** in einem zuvor mit Argon entgasten und mit Acetylen (**64**) gesättigten Acetonitril–Wassergemisch (1:1 (v/v)) gelöst und das violette Reaktionsgemisch unter Acetylenatmosphäre auf 35 °C erwärmt. Bei der NMR-spektroskopischen Analyse einer Probe der wie zu Reaktionsbeginn violetten Reaktionslösung nach 20 Stunden wurden Signale

der Lösungsmittel Acetonitril (δ_{H} 2.01; δ_{C} 1.5, 118.6) und Wasser (δ_{H} 3.74), des Tetraethylammoniumions von Komplex **151** (δ_{H} 1.14, 3.15; δ_{C} 7.4, 52.0)* sowie von Acetylen (δ_{H} 2.68; δ_{C} 75.1) detektiert. Letzteres konnte anhand des Kopplungsmusters durch Analyse der ^{13}C -Satelliten im ^1H NMR-Spektrum (Abbildung 3.5) eindeutig identifiziert werden.^{175,176} Durch Integration des $(\text{Et}_4\text{N})^+$ -Methylsignals gegen das Acetylen-singulett wurde ein Verhältnis von Acetylen (**64**) zu Komplex **151** von 10.5:1 im Rohgemisch bestimmt. Signale von Acetaldehyd (**150**) oder dessen Hydrat wurden nicht beobachtet.

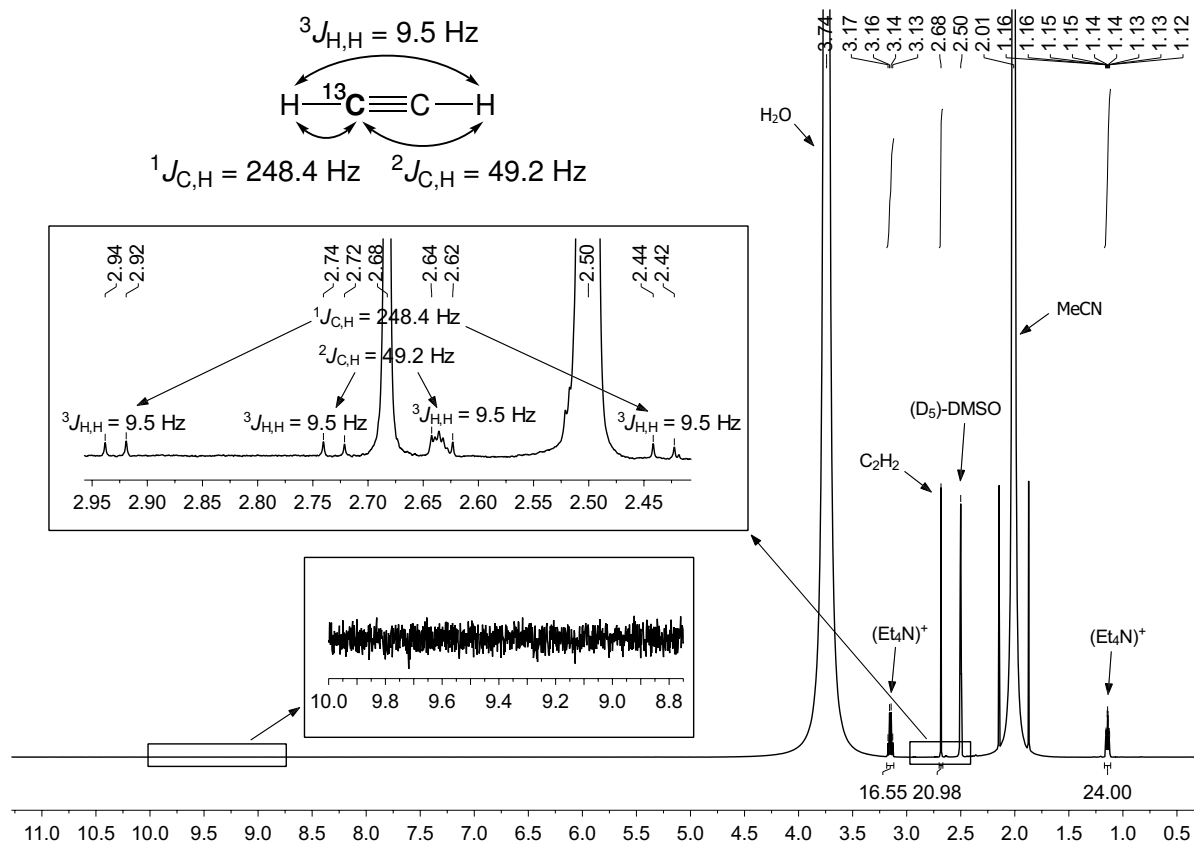


Abbildung 3.5: ^1H NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs nach 20 Stunden. Das Kopplungsmuster der ^{13}C -Satelliten von Acetylen (**64**) ist vergrößert dargestellt.

Die restliche Reaktionslösung wurde mit einer wässrigen, salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Nach 30-minütigem Erwärmen und Neutralisation der Lösung hatten sich geringe Mengen eines schwarzen Niederschlags gebildet. Nach Filtration wurde die Lösung bis zur Trockene eingengt und der Niederschlag sowie das Filtrat NMR-spektroskopisch analysiert. Im ^1H NMR-Spektrum des schwar-

* Die Signale des mnt-Liganden konnten im ^{13}C NMR-Spektrum aufgrund des zu geringen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht detektiert werden.

zen Feststoffs wurden ausschließlich Signale des Tetraethylammoniumions beobachtet, das Spektrum des Filtrats zeigte zudem Signale des unreaktierten Dinitrophenylhydrazins. In keinem der Spektren konnte ein Hinweis auf die Gegenwart des Acetaldehyd-Hydrazons **154** gefunden werden.

Der Versuch zur Acetylenhydratisierung mit $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) unter dynamischen Bedingungen wurde in analoger Weise durchgeführt, jedoch wurde ein konstanter Acetylenstrom über vier Stunden in eine temperierte Lösung von Komplex **151** eingeleitet und anschließend durch eine saure, wässrige 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung geführt.

Während der gesamten Reaktionszeit konnte keine Trübung der Dinitrophenylhydrazinlösung festgestellt werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine Probe der Katalysatorlösung entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnten erneut ausschließlich Signale von Acetonitril, Wasser, Acetylen und Komplex **151** detektiert werden. Die charakteristischen mnt-Signale von Komplex **151** im ^{13}C NMR-Spektrum (δ_{C} 119.5, 141.0) belegen, dass der Wolframkomplex während und auch nach der Reaktion unverändert in der Oxidationsstufe +IV vorlag.

Bei der Neutralisation der sauren Dinitrophenylhydrazinlösung mit Base bildete sich eine große Menge eines intensiv orangefarbenen Feststoffs. Nach Filtration der Suspension und Entfernung des Lösungsmittels wurden der Niederschlag und das Filtrat mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Beide Fraktionen wurden als unverändertes Dinitrophenylhydrazin identifiziert, Hydrazone wurden nicht detektiert.

Da in beiden Katalysen mit dem Wolframkomplex **151** kein positives Resultat erzielt werden konnte, wurde ein weiterer Versuch mit dem etablierten $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ -ISIPHOS-Katalysatorsystem durchgeführt, um zu überprüfen, ob anhand der experimentellen und analytischen Methodik eine verlässliche Detektion von Acetaldehyd (**150**) gewährleistet ist.

Die Katalysatorlösung aus äquimolaren Mengen des Präkatalysators $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) und des Liganden ISIPHOS (**7**) wurde in Abwandlung zur Literaturvorschrift²³ in Triethylglycoldimethylether (Triglyme) hergestellt, da Aceton als Carbonylverbindung den Dinitrophenylhydrazin-Nachweis stört und Acetonitril einen kompetitiven Inhibitor des Ruthenium-Katalysators darstellt.²³ Nach 30-minütiger Präkomplexierung bei 65 °C wurde analog zum vorherigen Experiment ein konstanter Acetylenstrom durch die auf 35 °C temperierte Katalysator- und die daran angeschlossene

Dinitrophenylhydrazinlösung geleitet. Letztere enthielt nach einer Reaktionszeit von vier Stunden eine signifikante Menge eines gelben Niederschlags.

Im ^1H NMR-Spektrum der Katalysatorlösung (Abbildung 3.6) konnte neben Triglyme, Wasser und Acetylen (**64**) auch Acetaldehyd (δ_{H} 2.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.9$ Hz, 3H, CH_3) und 9.64 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 2.9$ Hz, 1H, CHO)) detektiert werden, wenn auch nur in sehr geringen Mengen.

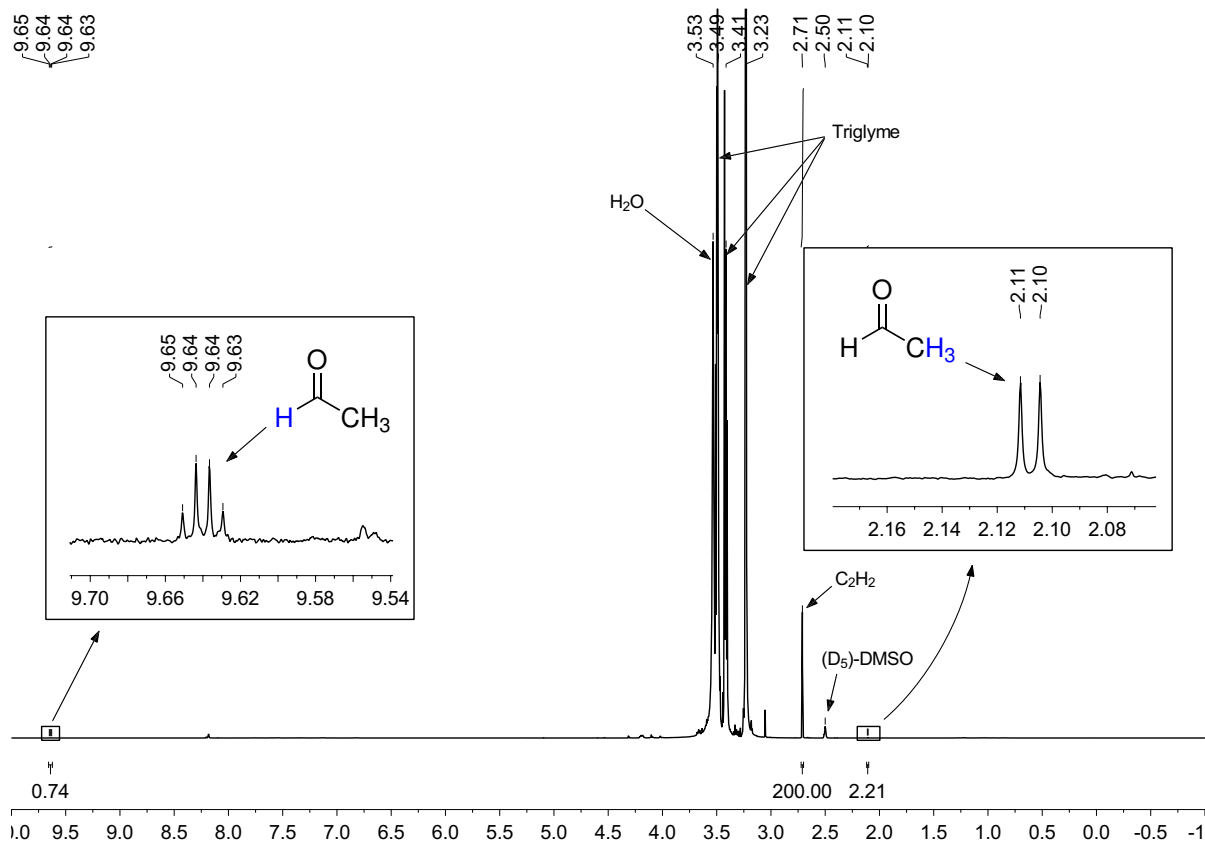


Abbildung 3.6: ^1H NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs der Acetylenhydratisierung mit $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2\text{-ISIPHOS}$ nach 4 Stunden. Die Signale von Acetaldehyd (δ_{H} 2.11 und 9.64) sind vergrößert dargestellt.

Der Niederschlag aus der Dinitrophenylhydrazinlösung wurde durch Filtration isoliert und konnte anhand von ^1H und ^{13}C NMR-Spektren (Abbildung 3.7) zweifelsfrei als Acetaldehyd-Dinitrophenylhydrazon **154** identifiziert werden.¹⁷⁷

Das Hydrazon **154**, das vor der Charakterisierung keiner weiteren Reinigung unterzogen wurde, lag als Gemisch des (*E*)- und des (*Z*)-Isomers im Verhältnis von 2:1 in CDCl_3 (3:1 in $(\text{D}_6)\text{-DMSO}$) vor. Die Isomerisierung der Hydrazone wird durch co-kristallisierte Säurespuren katalysiert, deren vollständige Entfernung oftmals selbst durch mehrfaches Umkristallisieren nicht gelingt.¹⁷⁷ Eine modifizierte Methode der

Hydrazonfällung sieht das Waschen der Rohhydrazone mit wässriger Bicarbonatlösung vor, wodurch die reinen (*E*)-Isomere bereits nach einmaliger Umkristallisation erhalten werden können.¹⁷⁸ Durch die Isomerisierung wird der Schmelzbereich des Produkts maßgeblich beeinflusst, weshalb in der Literatur alleine für Acetaldehyd-Dinitrophenylhydrazon (**154**) zahlreiche Werte existieren, die bevorzugt zwischen 144 und 172 °C über einen Bereich von ~30 °C verteilt sind.^{157,177,178}

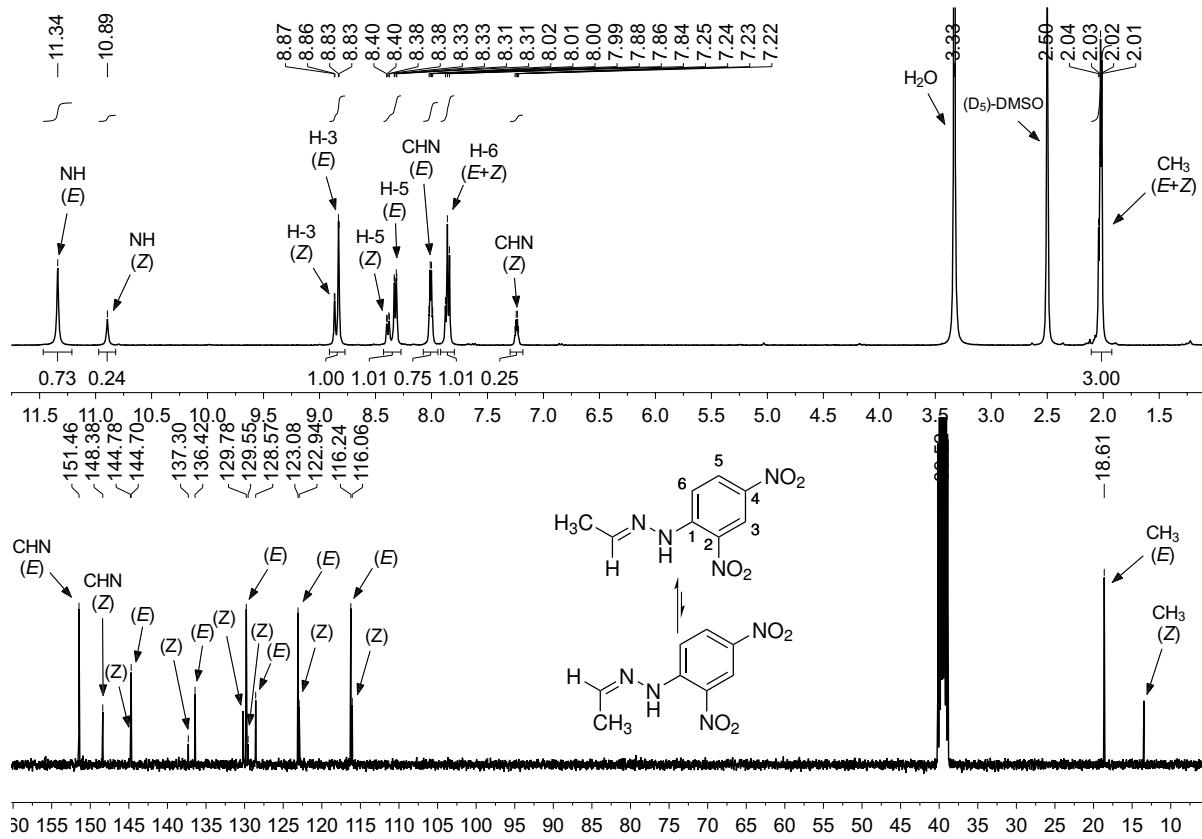


Abbildung 3.7: ^1H (oben) und ^{13}C (unten) NMR-Spektren von Acetaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon (**154**) in (D_6) -DMSO als Gemisch des (*E*)- und (*Z*)-Isomers.

Die erfolgreiche Hydratisierung von Acetylen (**64**) unter Rutheniumkatalyse demonstriert, dass erstens das experimentelle Setup geeignet war, um Acetylen aus Calciumcarbid zu erzeugen und in Acetaldehyd (**150**) umzuwandeln. Und zweitens, dass die analytische Methodik eine zweifelsfreie Detektion des Aldehyds **150** im Reaktionsgemisch (selbst in geringen Mengen) und noch einfacher in Form des Hydrazons **154** durch Auffangen in einer Dinitrophenylhydrazin-Waschlösung erlaubt.

3.3.4 Fazit

Weder höhere Alkine (**99** bzw. **15**), noch Acetylen (**64**) konnten in Gegenwart des Wolfram(IV)-Komplexes $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) in Hydratisierungsprodukte umgewandelt werden. Der Nachweis geringer Mengen Aldehyd **16** während des Vorversuchs unter Mikrowellenbedingungen mit nicht gereinigtem 10-Undecin-1-ol (**15**) verdeutlicht ein mögliches Problem bei der Untersuchung katalytischer Oxifunktionalisierungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe (insbesondere bei geringen Katalysatorbeladungen), da Positivresultate durch Autoxidationsverunreinigungen vorgetäuscht werden können.¹⁷⁹

Ein Hydratisierungsexperiment mit Komplex **151** und Acetylen aus einer handelsüblichen Druckgasflasche hatte nach Derivatisierung der Reaktionslösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin einen Niederschlag ergeben, der NMR-spektroskopisch als Aceton-Dinitrophenylhydrazon (**155**) identifiziert wurde und auf die Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel in der Druckgasflasche zurückzuführen ist.¹⁵⁷

In den Originalarbeiten zur wolframkatalysierten Acetylenhydratisierung wurde der Niederschlag anhand seines Schmelzpunkts und der Retentionszeit des HPLC-Peaks (im Vergleich zu Referenzmaterial) als Acetaldehyd-Hydrazon **154** identifiziert.²⁷ Jedoch liefern diese Charakterisierungsmethoden keine Informationen zur Struktur der Substanz. Der Schmelzpunkt des Hydrazons kann nicht als verlässliches Identitätskriterium herangezogen werden, da mitgefällte Säurespuren eine *E/Z*-Isomerisierung verursachen, die einen maßgeblichen Einfluss auf den Schmelzbereich ausübt.^{177,178} Stabile Werte werden nur bei Anwendung spezieller Reinigungsvorschriften erhalten.^{177,178}

Die Bildung des Aceton-Dinitrophenylhydrazons **155** wurde von SARKAR *et al.* nicht in Betracht gezogen und folglich auch nicht ausgeschlossen.²⁷ Somit ist nicht belegt, ob die Hydrazone von Aceton und Acetaldehyd unter den gewählten analytischen Bedingungen überhaupt unterschiedliche Retentionszeiten im HPLC-Chromatogramm aufweisen.

Aufgrund der unzureichenden Charakterisierung des Reaktionsprodukts kann die Möglichkeit, dass Aceton in den Originalarbeiten irrtümlich für Acetaldehyd gehalten wurde nicht ausgeschlossen werden, weshalb eine Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd nicht zweifelsfrei durch experimentelle Daten bewiesen war.

In Gegenwart von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**) konnte weder mit höheren Alkinen noch mit Acetylen eine Hydratisierung festgestellt werden. Da Acetylen hingegen unter Rutheniumkatalyse und Anwendung der identischen experimentellen Methodik in Acetaldehyd überführt und selbst in kleinsten Mengen nachgewiesen werden konnte, kann eine katalytische Aktivität von Komplex **151** ausgeschlossen werden.

4 Zusammenfassung

In **Kapitel 1** dieser Arbeit wurde eine experimentelle, mechanistische Studie der anti-Markovnikov-selektiven Alkinhydratisierungskatalysatoren von WAKATSUKI²⁸ (CpRuCl(dppm)), HINTERMANN²³ (CpRuCl(PPh₃)₂-ISIPHOS) und HERZON²⁴ ([CpRu(MeCN)₃]PF₆-(CF₃)₂-Bipy) vorgestellt. Die Gesamtheit der Resultate lässt auf einen einheitlichen Verlauf über ein Ru(II)-Vinylidenintermediat schließen. Der von WAKATSUKI *et al.* postulierte alternative Mechanismus²⁶ für CpRuCl(dppm) kann insbesondere aufgrund der nachgewiesenen katalytischen Aktivität des Vinylidenkomplexes [CpRu(=C=CHPh)(dppm)]PF₆ und dem Deuterium-Markierungsmuster im Substrat und Produkt ausgeschlossen werden.

Anhand einer Modellreaktion, der Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol zu 11-Hydroxyundecanal, wurden Isotopenmarkierungsexperimente mit (11-D₁)-10-Undecin-1-ol bzw. D₂O durchgeführt und kinetische Daten sowie der Einbau von Deuterium in die diagnostischen Positionen H-1 und H-2 des Aldehyds mit Hilfe quantitativer NMR-Methoden simultan bestimmt. Bei allen untersuchten Katalysatorsystemen zeigte sich anhand der Markierungsmuster im Produkt, dass die Aldehydwasserstoffe H-1 und H-2 fast ausschließlich aus dem Nukleophil und Cosolvens Wasser stammen. Ein H/D-Austausch des terminalen Alkinwasserstoffs H-11 im Verlauf der Reaktion wurde bei keinem der evaluierten Katalysatoren festgestellt, sodass angenommen werden kann, dass die π -Alkin-zu-Vinyliden-Umlagerungen irreversibel sind. Weitere kinetische Untersuchungen der CpRuCl(dppm)-katalysierten Alkinhydratisierung haben gezeigt, dass die Reaktion erster Ordnung in Ruthenium ist und mit steigender Substratkonzentration eine Sättigung des Katalysators erfolgt.

Unterschiede zwischen den Katalysatorsystemen ergeben sich hinsichtlich des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Hydratisierung. Mit CpRuCl(dppm) wird die Addition von Wasser an die Vinylidenspezies als limitierend angenommen. Einerseits konnte bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der langsamen Reaktion des Vinylidenkomplexes mit Wasser kein Intermediat detektiert werden. Andererseits wird eine schnelle Bildung des Vinylidenkomplexes aus den Solventokomplexen [CpRu(solv)(dppm)]PF₆ mit Phenylacetylen beobachtet.⁶⁰ Für das ambifunktionelle CpRuCl(PPh₃)₂-ISIPHOS-Katalysatorsystem ist wahrscheinlich, dass die Protonolyse eines Acylkomplexes unter Freisetzung des Aldehyds den limitierenden Schritt darstellt, da GROTHJAHN *et al.* für einen strukturell sehr ähnlichen Katalysator die Anreicherung einer Acylspezies beobachten konnten.⁴⁰ Mit HERZONS Bipyridin-

system wurden signifikante Unterschiede zu den übrigen Katalysatorsystemen bei den gemessenen Isotopeneffekten ($\text{TOF}_\text{H}/\text{TOF}_\text{D} = 2.40$; $\text{TOF}_\text{H}/\text{TOF}_{\text{D}_2\text{O}} = 1.19$) sowie eine vergleichsweise hohe Übertragung von H/D-11 des Alkins in H/D-2 des Aldehyds ($2 \times 19.2\%$ D bzw. $2 \times 15.4\%$ H) festgestellt. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Bildung des Vinylidenintermediats für die Hydratisierung geschwindigkeitsbestimmend ist.

Bei der Durchführung der Reaktion von 10-Undecin-1-ol mit Wasser in Gegenwart von 30 mol% $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ wurde erwartungsgemäß eine Deaktivierung des „Katalysators“ durch Decarbonylierung zu $\text{CpRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ unter Bildung äquivalenter Mengen 1-Decanol beobachtet. Aldehyd wurde bezüglich des Komplexes in annähernd stöchiometrischem Verhältnis gebildet ($0.7\text{--}0.8$ *turnovers*), unterlag jedoch der Folgereaktion einer Transferhydrierung zum α,ω -Diol, die durch $\text{CpRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ katalysiert wird. Die Isotopenmarkierungsexperimente ergaben, dass in die Position H-2 des Aldehyds nahezu vollständig Wasserstoff bzw. Deuterium aus dem Nukleophil (H_2O bzw. D_2O) eingebaut wird, wohingegen bei H-1 sowohl mit H_2O als auch mit D_2O Wasserstoff stark bevorzugt wird, was als Konsequenz eines deutlichen kinetischen Isotopeneffekts gewertet werden kann. Entgegen der Beobachtungen mit den katalytischen Systemen wurde ein praktisch vollständiger H/D-Austausch des terminalen Alkinwasserstoffs mit dem Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen festgestellt, was auf eine Reversibilität der Alkin-Koordination und möglicherweise der π -Alkin-Vinyliden-Umlagerung schließen lässt. Die Resultate haben deutliche Unterschiede im Vergleich zur katalytischen Reaktion mit $\text{CpRuCl}(\text{dppe})$ offenbart, weshalb sich die Beobachtungen mit dem Modellkomplex $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ nicht auf die Katalyse übertragen lassen.

In einem weiteren Teilprojekt wurde ein neutraler Rutheniumkomplex mit dem Liganden dppe-TRIPP synthetisiert, der sowohl chelatisierende als auch ambifunktionelle Eigenschaften besitzt und somit die Merkmale von WAKATSUKIS und GROTHJAHNS Katalysatorsystemen vereint. Der Komplex wurde als Gemisch zweier racemischer Diastereomere erhalten, die separat auf ihre Hydratisierungsaktivität im Verhältnis zu $\text{CpRuCl}(\text{dppe})$ als Referenzkatalysator untersucht wurden. Das Hauptdiastereomer, in dem die ambifunktionelle Pyridyleinheit vom Metallzentrum weg zeigt, besaß relativ zum dppe-Komplex eine vergleichbare. Das zweite Isomer, in dem diese Einheit in Richtung des Metallzentrums zeigt, katalysiert die Reaktion gut viermal schneller, was relativ zu $\text{CpRuCl}(\text{dppe})$ einer Aktivitätssteigerung um den Faktor

3.7 entspricht. Somit konnte zweifelsfrei ein Effekt durch kooperative Katalyse unter Beteiligung der heterocyclischen Pyridineinheit festgestellt werden.

Kapitel 2 behandelte die Entwicklung und Anwendung einer effizienten Screening-Strategie zur Identifizierung neuer Alkinhydratisierungskatalysatoren. Die Strategie stützt sich auf den Einsatz von Mikrowellen zum Erhitzen der Reaktionsgemische, wodurch unabhängig vom verwendeten Lösungsmittelgemisch hohe Temperaturen erreicht und die Reaktionszeiten stark reduziert werden können. Die Hydratisierungsversuche wurden bei 160 °C und einer Laufzeit von 15 Minuten mit 10-Undecin-1-ol als Substrat durchgeführt. Die Analyse der Reaktionsgemische erfolgte anhand quantitativer ^1H NMR-Spektroskopie, mit dem Ziel sämtliche Reaktionsprodukte zu identifizieren und quantifizieren.

Die Evaluierung einer Reihe bekannter Markovnikov- und anti-Markovnikov-selektiver Katalysatorsysteme zeigte, dass deren Aktivitäten unter den Bedingungen des Screenings gefunden werden, auch wenn beträchtliche Abweichungen zu den optimierten Reaktionsbedingungen bestehen. Es wurden zahlreiche Übergangsmetallverbindungen von Elementen der Gruppen 7–11 des Periodensystems, die eine bekannte Vinylidenchemie besitzen, im Screening eingesetzt und direkt oder in Kombination mit verschiedenen Liganden unterschiedlicher Ligandklassen sowie zusammen mit Additiven auf ihre katalytische Aktivität getestet.

Die interessantesten Ergebnisse wurden mit den Systemen $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -Tetraphenylporphyrin (TPP) und Cu_2O jeweils in Gegenwart von Camphersulfonsäure (CSA) als saures Additiv in wässrigem Methanol erzielt. Die drei Katalysatorsysteme katalysieren die Hydratisierung des Modellalkins zum Methylketon und weisen somit eine Markovnikov-Selektivität auf.

Im präparativen Maßstab brachten die Hydratisierungen von je einem aliphatischen (10-Undecin-1-ol) und einem aromatischen Substrat (4-*tert*-Butylphenylacetylen) mit dem iridiumbasierten System (2 mol% $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$; 10 mol% CSA) das Keton bzw. Acetophenon in Ausbeuten von 54% bzw. 37% hervor. Die maßgebliche Nebenreaktion stellt bei diesem Katalysator eine Polymerisation zu Poly-1-alkinen dar, die mit zunehmender Katalysatorbeladung begünstigt wird. Das Cobaltsystem (je 4 mol% $\text{Co}(\text{OAc})_2$, TPP; 25 mol% CSA), das Ähnlichkeit zu NAKAS Cobalt-Porphyrin-Katalysator¹⁷ aufweist, zeigte im Vergleich zu Iridium eine deutlich höhere Chemoselektivität. Die Hydratisierungen generierten Alkyl- und Arylketon in Ausbeuten von 82% bzw. 95% bei Regioselektivitäten von 287:1 bzw. 1640:1. Unter Kupferkatalyse

(10 mol% Cu₂O; 25 mol% CSA) verliefen die Hydratisierungen des aliphatischen und aromatischen Substrats gleichermaßen effizient und erzeugten jeweils 85 mol% der Ketone.

In **Kapitel 3** wurde die katalytische Aktivität des Komplexes [Et₄N]₂[WO(mnt)₂] gegenüber terminalen Alkinen überprüft. Nach Angaben von SARKAR *et al.* katalysiert der Wolframkomplex die Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd,²⁷ jedoch existieren in der Literatur keine Berichte über Reaktionen mit höheren Alkinen oder die Regioselektivität des Komplexes.

Hydratisierungsversuche mit 10-Undecin-1-ol als Substrat wurden sowohl unter thermischen Bedingungen als auch im Mikrowellenreaktor bei einer Komplexbeladung von 20 mol% durchgeführt. Jedoch konnte in keinem der Experimente eine Umsetzung des Alkins zum Aldehyd oder Methylketon festgestellt werden. Auch Bemühungen die von SARKAR beschriebenen Aktivität gegenüber Acetylen nachzuvollziehen waren erfolglos, indem ausschließlich unverändertes Alkin und der intakte Metallkomplex detektiert wurden. Weder im Reaktionsgemisch, noch in einer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Absorptionslösung wurde ein Hinweis auf Acetaldehyd gefunden.

Die Eignung der verwendeten experimentellen und analytischen Methodik wurde durch Substitution des Wolframkomplexes gegen das in der Alkinhydratisierung etablierte Katalysatorsystem CpRuCl(PPh₃)₂-ISIPHOS überprüft. Der Aldehyd konnte sowohl NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung als auch qualitativ in Form des Dinitrophenylhydrazons in der Absorptionslösung nachgewiesen werden. Die Bildung von Acetaldehyd in den Experimenten mit der Wolframverbindung kann daher auch in Spuren ausgeschlossen werden, und somit auch die katalytische Aktivität von [Et₄N]₂[WO(mnt)₂].

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeiner Teil

Reagenzien und Lösungsmittel

Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden, sofern nicht anders erwähnt, ohne vorherige Reinigung eingesetzt. 10-Undecin-1-ol (**15**) kommerzieller Qualität (≥ 95 mol%) wurde vor Verwendung für Reaktionskinetiken durch eine Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt, sofern nicht anders erwähnt. Die Reinheit des destillierten Alkins wurde mittels qNMR unter Verwendung von 1,3-Dinitrobenzol (**29**) als internem Standard bestimmt und betrug 98.3 mol%.

Die Synthesen der Komplexe $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ ⁶³ (**2**), $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ ¹⁸⁰ (**11**), $\text{CpRuCl}(\text{dppe})$ ⁴⁶ (**73**), $\text{CpRuCl}(\text{COD})$ (**72**)⁴⁹ und $\eta^5\text{-(C}_9\text{H}_7\text{)RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ ⁹³ (**14**) erfolgten entsprechend der jeweiligen Literaturvorschrift. Der Kombinationsligand **70** war innerhalb der Arbeitsgruppe Hintermann verfügbar. Die im Mikrowellenscreening eingesetzten Übergangsmetallverbindungen, Liganden und Additive waren im Labor vorrätig. Die Komplexe $[\text{OMeCp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**113**), $[(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**114**) und $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{BF}_4$ (**122**) wurden freundlicherweise von Dmitry S. Perkalin zur Verfügung gestellt.

Lösungsmittel für Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden durch Filtration über Aluminiumoxid (Al_2O_3 , aktiviert, neutral, Brockmann I, *Sigma Aldrich*) und Lagerung über Molekularsieb (3 bzw. 4 Å) getrocknet und durch Einleiten eines Argonstroms über eine Kanüle entgast. Der Restwassergehalt organischer Lösungsmittel wurde durch Karl-Fischer-Titration (Titroline KF trace, *Schott Instruments*) bestimmt.

Nicht-deuterierte Lösungsmittel für Reaktionskinetiken (*iso*-Propanol, Aceton, *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Wasser) wurden vor Verwendung durch Einleitung eines Argonstroms über eine Kanüle für ca. 20 Minuten entgast. Deuterierte Lösungsmittel (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $(\text{D}_8)\text{-iso-Propanol}$, $(\text{D}_6)\text{-Aceton}$) wurden durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast.

Für säulenchromatographische Trennungen, Extraktionen etc. wurden Lösungsmittel technischer Qualität nach einfacher Destillation über einen Rotationsverdampfer verwendet.

Arbeitstechniken

Bei Reaktionen oberhalb der Raumtemperatur wurden die Reaktionsgefäße in Sili-

conöl-Bädern oder Metallblöcken geheizt. Die Regulierung und Kontrolle der Temperatur erfolgte über digitale Kontaktthermometer.

Reaktionen mit Feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre und Anwendung von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt.

Mikrowellen-assistierte Reaktionen wurden in einem Mikrowellensynthese-Reaktor (*Anton Paar Monowave 300*; Leistung: max. 850 W; Temperatur: max. 300 °C; Betriebsdruck: max. 30 bar; Autosampler: MAS-24) mit fokussierter Mikrowellenstrahlung und variabler Heizleistung in Borosilicat-Gefäßen (10 mL) durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden durch eine PEEK-Kappe mit PTFE-beschichtetem Septum verschlossen. Die Messung der Reaktionstemperatur erfolgte durch ein externes Infrarot-Thermometer, das mittels eines Rubinthermometers (Temperaturmessung anhand der temperaturabhängigen Abklingzeit der Lumineszenz des Rubinkristalls) in regelmäßigen Abständen kalibriert wurde.

Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm, *Acros Organics*) als stationäre Phase bei einem Überdruck von 0.1–0.3 bar (Druckluft) als *flash chromatography* durchgeführt. Chromatographische Trennungen unter Schutzgas wurden mit entgasten Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre vorgenommen.

Analytik

Schmelzpunkte (Smp.) wurden an einem Gerät der Firma *Gallenkamp* gemessen und sind als Schmelzbereiche (Beginn bis Ende des Schmelzvorgangs) angegeben.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde auf Kieselgelplatten (Kieselgel 60, mit F₂₅₄ Fluoreszenzindikator, *Merck*) durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht bei $\lambda = 254$ nm oder 366 nm und/oder durch Anfärbung mit einer Mostain-Lösung (hergestellt aus (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] · 4 H₂O (10.0 g), Ce(SO₄)₂ · 4 H₂O (0.20 g), H₂O (200 mL) und konz. H₂SO₄ (12.0 mL)).

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden auf Geräten der Firma *Bruker* (AV-250, AV-360, AV-500, AVHD-300, AVHD-400, AVHD-500 sowie AV-500C) bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm und bei ¹H NMR-Spektren relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben. In CDCl₃ wurde TMS als interne Referenz zugefügt und die gemessenen Spektren auf das TMS-Singulett ($\delta = 0.00$ ppm) referenziert. Bei Messungen in anderen NMR-Lösungsmitteln erfolgte die Referenzierung auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels.¹⁸¹ ¹³C und ³¹P NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹³C{¹H}, ³¹P{¹H}). Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffspektren sind auf das Lösungsmittelsi-

gnal referenziert,¹⁸¹ die der Phosphorspektren sind relativ zu H_3PO_4 (85%) angegeben und wurden extern referenziert.

Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hz angegeben. Für die Bezeichnung der Signalmultiplizitäten werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s - Singulett, d - Dublett, t - Triplett, q - Quartett, p - Pentett (bzw. Quintett), sept - Septett, m - Multiplett, v-x - virtuell (Signal erscheint im Spektrum als x), b - breites Signal.

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem *Bruker* Kappa APEX II Röntgeneinkristalldiffraktometer (Röntgenquelle: Mo fine-focus tube ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Detektor: APEX II CCD ($6.2 \times 6.2 \text{ cm}^2$), Oxford Cryostream 700) gemessen. Die Strukturen wurden mit dem *Bruker* Software Paket SHELXTL in Verbindung mit SHELXLE gelöst. Messung der Kristalle und Lösung der Strukturen wurden von der Zentralanalytik der Technischen Universität München durchgeführt.

Elementaranalysen (EA) wurden vom Mikroanalytischen Labor der Zentralanalytik der Technischen Universität München gemessen.

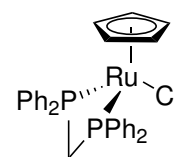
Hochauflösende ESI-Massenspektren (ESI-HRMS) wurden von der Zentralanalytik der Technischen Universität München an einem LTQ FT Ultra Massenspektrometer mit einem Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz (FT-ICR) MS-Detektor der Firma *Thermo Fisher Scientific* gemessen.

5.2 Synthesen aus Kapitel 1

5.2.1 Synthesen der Metallkomplexe

5.2.1.1 CpRuCl(dppm) (1)

Komplex 1 wurde durch eine Modifikation der Literaturmethode⁴⁶ dargestellt. Es wurde Benzol als Lösungsmittel durch Toluol ersetzt und die Aufarbeitung leicht verändert.



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden $\text{CpRuCl(PPh}_3)_2$ (1.00 g, 1.38 mmol, 1.00 Äq.) und Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) (541 mg, 1.41 mmol, 1.02 Äq.) im Argon-Gegenstrom vorgelegt. Es wurde trockenes und entgastes Toluol (250 mL) zugegeben und die erhaltene Suspension auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei sich eine klare orangefarbene Lösung bildete. Das Reaktionsgemisch wurde für 14.5 Stunden bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und im

Vakuum auf ein Volumen von etwa 30 mL eingeengt. Zu der konzentrierten Lösung wurden unter gelegentlichem Schwenken ca. 10 mL *n*-Hexan gegeben, bis sich ein feiner gelber Niederschlag eines Nebenprodukts bildete. Der Kolben wurde anschließend für zehn Minuten auf -20 °C gekühlt und der Feststoff über einen Glasfilter an Luft abfiltriert. Das Filtrat wurde portionsweise (je ca. 2 mL) mit insgesamt 30 mL *n*-Hexan versetzt, wodurch sich orangefarbene Kristalle bildeten. Die Kristallisation wurde durch Aufbewahrung bei -20 °C für drei Stunden vervollständigt, der kristalline Feststoff abfiltriert und viermal mit je 4 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 719 mg (89%) CpRuCl(dppm) (**1**) erhalten.

Bekannte Substanz. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur⁴⁹ überein. CAS-Nr.: 71397-33-6

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, MS-207-K): δ = 4.35 (dt, *J* = 14.5, 11.2 Hz, 1H, PCH₂P), 4.69 (s, 5H, C₅H₅), 5.07 (dt, *J* = 14.5, 10.1 Hz, 1H, PCH₂P), 7.13–7.44, (m, 16H, P(C₆H₅)₂), 7.65–7.75 (m, 4H, P(C₆H₅)₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, MS-207-K): δ = 13.0 ppm.

5.2.1.2 [CpRu(=C=CHPh)(dppm)]PF₆ (**13**)

Versuch zur Synthese des Vinylidenkomplexes 13 entsprechend der Literaturvorschrift:⁵⁸

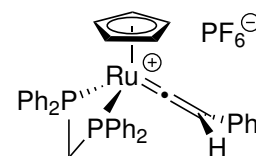
Der Rutheniumkomplex CpRuCl(dppm) (**1**, 20.0 mg, 34.1 μmol) wurde in einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in entgastem Methanol (1.5 mL) suspendiert und Ammoniumhexafluorophosphat (11.0 mg, 67.5 μmol, 1.98 Äquivalente) und Phenylacetylen (4.3 μL, 39.2 μmol, 1.15 Äquivalente) im Argon-Gegenstrom zugegeben. Das Schlenkrohr wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildete. Nach 80 Minuten wurde die nun hellere Reaktionslösung auf Raumtemperatur gekühlt und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der feste Rückstand wurde in trockenem und entgastem Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und über einen Glasfilter in Diethylether filtriert, wobei sich ein beigefarbener Niederschlag bildete. Nach Dekantieren der Mutterlauge wurde der Feststoff mit Diethylether (2×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 22.3 mg eines beigefarbenen Feststoffs erhalten.

Die ¹H und ³¹P NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsprodukts in (D₆)-Aceton zeigte das Vorliegen von vier verschiedenen Verbindungen. Das Produkt ent-

hielt neben dem Vinylidenkomplex **13** (23 mol%) den Methoxycarbenkomplex **39** als Hauptprodukt (63 mol%) sowie eine dinukleare Spezies (**157**, 7 mol%) mit zwei chelatisierenden und einem verbrückenden dppm-Liganden einen und einen nicht identifizierten CpRu(dppm)-Komplex (7 mol%).

Verbindung	δ_{H} [ppm]	[%]	δ_{P} [ppm]	[%]
Methoxycarbenkomplex	5.48	63.1	11.1	63.5
Vinylidenkomplex	6.11	22.8	4.0	21.7
Dimerer Komplex	5.11	7.3	1.2	8.3
unidentifizierter Komplex	5.27	6.8	14.1	6.5

Der Vinylidenkomplex **13** wurde erfolgreich nach einer abgewandelten Literaturvorschrift⁵⁸ dargestellt. Es wurde 2-Propanol als weniger nukleophiles Lösungsmittel anstelle von Methanol verwendet.



In einem Schlenkrohr wurden CpRuCl(dppm) **1** (265 mg, 0.45 mmol, 1.00 Äq.) und Ammoniumhexafluorophosphat (113 mg, 0.69 mmol, 1.5 Äq.) unter Argonatmosphäre in entgastem *iso*-Propanol (8 mL) suspendiert und Phenylacetylen (100 μL , 0.91 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und auf 80 °C erhitzt. Nach etwa 30 Minuten begann die Bildung eines feinen Niederschlag. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt sieben Stunden wurde die Suspension auf Raumtemperatur gekühlt, der Feststoff abfiltriert und mit *iso*-Propanol (3 \times 2 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde anschließend in Dichlormethan (~2 mL) aufgenommen und über einen Glasfilter direkt in intensiv gerührten Diethylether filtriert. Der feinpulvrige Feststoff wurde mit Diethylether (3 \times 2 mL) und *n*-Pentan (2 \times 2 mL) gewaschen, wodurch 324 mg eines lachsfarbenen Feststoffs erhalten wurden. Das Produkt wurde aus einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan–*n*-Hexan (4:1) durch Diffusion in *n*-Hexan bei Raumtemperatur umkristallisiert, die Mutterlauge dekantiert und der kristalline Feststoff mit kaltem Dichlormethan (2 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 274 mg (76%) rotoranger Kristalle des Vinylidenkomplexes **13** erhalten. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten anhand der gleichen Methode gewonnen werden.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, MS-167-CDCl₃): δ = 4.79 (t, J = 2.6 Hz, 1H, C=CHPh), 4.88 (dt, J = 15.3, 12.6 Hz, 1H, PCH₂P), 5.28 (dt, J = 15.3, 10.4 Hz, 1H, PCH₂P), 5.73 (s, 5H, C₅H₅), 6.33–6.40 (m, 2H, =CH–C₆H₅), 6.86–6.92 (m, 3H, =CH–C₆H₅), 7.23–7.43

(m, 16H, P(C₆H₅)₂), 7.44–7.51 (m, 4H, P(C₆H₅)₂) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, MS-163-DCM): δ = 4.87 (dt, *J* = 15.0, 12.6 Hz, 1H, PCH₂P), 4.92 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H, C=CHPh), 5.10 (dt, *J* = 15.0, 10.3 Hz, 1H, PCH₂P), 5.77 (s, 5H, C₅H₅), 6.38–6.43 (m, 2H, =CH–C₆H₅), 6.88–6.95 (m, 3H, =CH–C₆H₅), 7.22–7.29 (m, 4H, P(C₆H₅)₂), 7.33–7.41 (m, 8H, P(C₆H₅)₂), 7.41–7.51 (m, 8H, P(C₆H₅)₂) ppm.

¹H-NMR (500 MHz, (D₆)-Aceton, MS-167-K1): δ = 4.88 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H, C=CHPh)*, 5.18 (dt, *J* = 15.2, 12.8 Hz, 1H, PCH₂P), 5.58 (dt, *J* = 15.2, 10.4 Hz, 1H, PCH₂P), 6.11 (s, 5H, C₅H₅), 6.36–6.50 (m, 2H, =CH–C₆H₅), 6.81–6.94 (m, 3H, =CH–C₆H₅), 7.34–7.58 (m, 16H, P(C₆H₅)₂), 7.66–7.81 (m, 4H, P(C₆H₅)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, MS-163-DCM): δ = 45.9 (t, *J* = 28.1 Hz, PCH₂P), 90.9 (t, *J* = 1.7 Hz, C₅H₅), 119.5 (C_β), 126.0 (*o*-Ph), 126.1 (*ipso*-Ph), 126.9 (*p*-Ph), 128.8 (*m*-Ph), 129.5 (vt, *J* = 5.9 Hz, *m*-PPh₂), 129.6 (vt, *J* = 5.7 Hz, *m*-PPh₂), 131.6 (vt, *J* = 6.2 Hz, *o*-PPh₂), 131.9 (vt, *J* = 6.0 Hz, *o*-PPh₂), 132.2 (vt, *J* = 1.5 Hz, *p*-PPh₂), 132.3 (vt, *J* = 1.5 Hz, *p*-PPh₂), 132.2–132.6 (m, *ipso*-PPh₂), 132.8–133.3 (m, *ipso*-PPh₂), 354.1 (t, *J* = 14.9 Hz, C_α) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, MS-163-DCM): δ = 3.7 (s, dppm), -144.2 (sept, *J* = 710.7 Hz, PF₆) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, (D₆)-Aceton, MS-167-K1): δ = 4.0 (s, dppm), -144.2 (sept, *J* = 707.5 Hz, PF₆) ppm.

Elementaranalyse:

berechnet für C ₃₈ H ₃₃ F ₆ P ₃ Ru:	C 57.22%,	H 4.17%,	P 11.65%
gefunden	C 57.03%,	H 4.29%,	P 11.79%

HRMS/ESI (+): *m/z* = 653.1107 [M–PF₆]⁺, berechnet für [C₃₈H₃₃P₂Ru]⁺ = 653.1095.

Zersetzungsprodukte: *m/z* = 579.0585 [C₃₁H₂₇OP₂Ru]⁺ (ber. 579.0581);

636.0804 [C₃₃H₃₀NO₂P₂Ru]⁺ (ber. 636.0795).

NMR-Experiment zum H/D-Austausch des Vinylidenwasserstoffs:

In einer Glovebox unter Argonatmosphäre wurde der Vinylidenkomplex **13** (10 mg, 13 μmol) in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in entgastem (D₆)-Aceton (0.6 mL) gelöst. Nach der Messung eines ¹H (Relaxationsdelay: 20 Sekunden) und ³¹P NMR-Spektrums wurde D₂O (50 μL, 2.8 mmol, 430 Äquivalente D⁺) zur Lösung des Komplexes gegeben. Das Röhrchen wurde verschlossen und geschüttelt. Nach wenigen

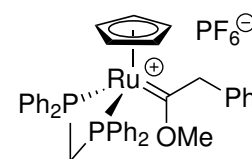
* Durch einen raschen Austausch mit HDO wird für das Integral des Vinylidenprotons in (D₆)-Aceton ein zu kleiner Wert beobachtet.

Minuten wurden erneut NMR-Spektren aufgenommen.

Die Integrale wurden auf das Signal des Cp-Liganden (δ_{H} 6.11, C_5H_5 , Integral: 5.00) referenziert. Das Integral des Vinylidenwasserstoffs (δ_{H} 4.88) betrug bei der Messung vor Zugabe von D_2O 0.49. Nach D_2O -Zugabe wurde das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ_{H} 4.81 beobachtet. Der Wert des Integrals betrug 0.02.

5.2.1.3 $[\text{CpRu}(\text{=C}(\text{OMe})(\text{CH}_2\text{Ph}))(\text{dppm})]\text{PF}_6$ (**39**)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre $\text{CpRuCl}(\text{dppm})$ (**1**, 265 mg, 452 μmol , 1.00 Äq.) und NH_4PF_6 (149 mg, 915 μmol , 2.02 Äq.) in entgastem Methanol suspendiert und anschließend Phenylacetylen (100 μL , 911 μmol , 2.02 Äq.) zugegeben. Das Schlenkrohr wurde verschlossen und auf 80 °C erhitzt, wobei zunächst ungelöster Feststoff in Lösung ging, bis sich mit fortschreitender Reaktionszeit ein heller Niederschlag bildete. Nach zweieinhalb Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert, mit Methanol ($2 \times 5 \text{ mL}$) gewaschen, in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen und direkt in intensiv gerührten Diethylether ($\sim 20 \text{ mL}$) filtriert. Der dabei gebildete pulverige Feststoff wurde erneut abfiltriert und mit Diethylether ($3 \times 5 \text{ mL}$) gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 249 mg (66%) des hellgelben Komplexes **39** erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Dichlormethan–*n*-Hexan (7:1) gewonnen werden.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, (D_6) -Aceton, MS-170-1): $\delta = 2.97$ (s, 3H, OCH_3), 4.61 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.49 (s, 5H, C_5H_5), 5.54 (t, $J = 11.6 \text{ Hz}$, 2H, PCH_2P), 6.95–7.04 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.18–7.30 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.40–7.61 (m, 16H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.82–7.96 (m, 4H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , MS-170-K): $\delta = 2.84$ (s, 3H, OCH_3), 4.41 (s, 2H, CH_2Ph), 5.15–5.23 (m, 2H, PCH_2P), 5.27 (s, 5H, C_5H_5), 6.83–6.92 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.21–7.26 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.29–7.55 (m, 16H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.61–7.69 (m, 4H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, (D_6) -Aceton, MS-170-1): $\delta = 12.0$ (s, dppm), -144.2 (sept, $J = 707.5 \text{ Hz}$, PF_6) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2 , MS-170-K): $\delta = 11.9$ (s, dppm), -144.2 (sept, $J = 710.6 \text{ Hz}$, PF_6) ppm.

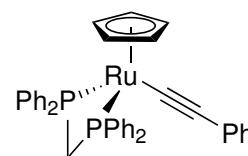
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , MS-170-C): $\delta = 48.9$ (t, $J = 25.5$ Hz, dppm), 61.2, 62.0, 89.8 (C_5H_5), 127.5, 128.2, 129.3 (vt, $J = 5.6$ Hz), 129.4, 129.5 (vt, $J = 5.3$ Hz), 131.1 (vt, $J = 5.6$ Hz), 131.4 (d, $J = 13.9$ Hz), 131.7 (vt, $J = 6.0$ Hz), 134.0, 134.1 (vt, $J = 26.1$ Hz), 136.3 (vt, $J = 22.5$ Hz), 305.1 (t, $J = 11.1$ Hz, Ru=C) ppm.

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{OP}_3\text{Ru}$:	C 56.46%,	H 4.50%,	P 11.46%
gefunden	C 56.51%,	H 4.43%,	P 11.46%

5.2.1.4 [CpRu(C \equiv C-Ph)(dppm)] (54)

In einer Glovebox unter Argonatmosphäre wurde Vinylidenkomplex **13** (88 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) in Dichlormethan (2 mL) gelöst und bei Raumtemperatur unter stetigem Rühren festes Kalium-*tert*-butanolat (30 mg, 0.25 mmol, 2.2 Äq.) zugegeben. Es zeigte sich ein rascher Farbumschlag der zunächst orangefarbenen Lösung nach hellgelb. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten gerührt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einer möglichst geringen Menge Dichlormethan (~0.5 mL) aufgenommen, mit dem doppelten Volumen an *n*-Hexan überschichtet und zur Kristallisation bei -19°C aufbewahrt. Die Mutterlauge wurde dekantiert und der kristalline Feststoff mit Dichlormethan-*n*-Hexan (1:1) (2×0.7 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 55 mg (77%) des Komplexes **54** in Form hellgelber Kristalle erhalten.



Bekannte Substanz. Keine CAS-Nr. verfügbar. ^1H NMR-Daten stimmen bis auf die Signale der dppm-Methylenbrücke mit den Literaturwerten⁵⁸ überein.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , MS-188-K1-full): $\delta = 4.43$ (dt, $J = 13.9, 11.6$ Hz, 1H, PCH_2P), 4.75 (dt, $J = 13.9, 9.4$ Hz, 1H, PCH_2P), 4.99 (s, 5H, C_5H_5), 6.30–6.34 (m, 2H, $\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$), 6.77–6.82 (m, 1H, $\equiv\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$), 6.83–6.88 (m, 2H, $\equiv\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.20 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.27 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.32–7.39 (m, 10H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.70–7.77 (m, 4H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3 , MS-188-K1-full): $\delta = 18.5$ (s, dppm) ppm.

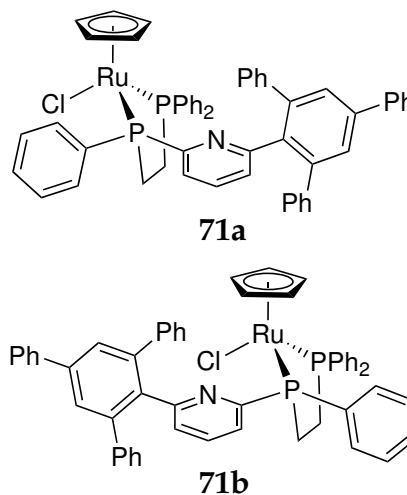
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , MS-188-K1-full): $\delta = 50.1$ (t, $J = 23.1$ Hz, PCH_2P), 80.3 (t, $J = 2.4$ Hz, C_5H_5), 112.6 (t, $J = 1.8$ Hz, C_β), 115.9 (t, $J = 24.4$ Hz, C_α), 123.2, 127.1, 128.0 (vt, $J = 5.3$ Hz), 128.1 (vt, $J = 4.9$ Hz), 129.4, 129.9 (vt, $J = 1.8$ Hz), 131.0

(vt, $J = 1.8$ Hz), 132.0 (vt, $J = 5.9$ Hz), 132.7 (vt, $J = 5.6$ Hz), 136.4 (vt, $J = 25.8$ Hz), 139.0 (d, $J = 17.8$ Hz), 139.2 (d, $J = 18.0$ Hz) ppm.

5.2.1.5 Kombinationsliganden-Komplexe (71a und 71b)

Methode A:

In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben wurden CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) (250 mg, 344 μ mol, 1.00 Äq.) und Ligand **70** (254 mg, 361 μ mol, 1.05 Äq.) in trockenem und entgastem Toluol (50 mL) suspendiert. Der Kolben wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 100 °C erhitzt, wobei sich eine homogene orangefarbene Lösung bildete. Der Reaktionsfortschritt wurde dünnschichtchromatographisch (EtOAc-*n*-Hexan 1:2) verfolgt. Nach 18 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt (531 mg), welches noch Triphenylphosphan und geringe Mengen des Eduktkomplexes **2** enthält, wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc-*n*-Hexan 1:4 \rightarrow 1:2) unter Argon gereinigt und die Diastereomere größtenteils voneinander getrennt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden die Rückstände der vereinten Fraktionen in Dichlormethan aufgenommen, mit *n*-Hexan gefällt und die Mutterlaugen dekantiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 144 mg **71a**, 50 mg **71b** und 41 mg einer Mischfraktion als feinpulvrige gelb-orange Feststoffe erhalten, was einer Gesamtausbeute von 75% entspricht.



Methode B:

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre der Rutheniumvorläufer CpRuCl(COD) (**72**) (85.0 mg, 274 μ mol, 1.00 Äq.) in trockenem und entgastem Toluol (15 mL) suspendiert und unter Erwärmen auf 50 °C gelöst. Anschließend wurde Ligand **70** (194 mg, 276 μ mol, 1.01 Äq.) im Argongegenstrom zugegeben, der Kolben verschlossen und das Reaktionsgemisch bei 50 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde dünnschichtchromatographisch (EtOAc-*n*-Hexan 1:2) verfolgt. Nach 22 Stunden wurde die orangefarbene Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt (277 mg),

welches neben den zwei diastereomeren Produktkomplexen **71a** und **71b** (Verhältnis 2.5:1) noch 1,5-Cyclooctadien enthielt, wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc-*n*-Hexan 1:5) unter Argon gereinigt, wodurch beide Diastereomere vollständig voneinander getrennt werden konnten. Nach Trocknung im Vakuum wurden 164 mg von Komplex **71a** (66%) und 57.4 mg **71b** (23%) als gelb-orangefarbene Pulver erhalten, was einer Gesamtausbeute von 89% entspricht.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **71a** konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung beider Diastereomere in Dichlormethan bei -19 °C gewonnen werden.

71a:

$R_f = 0.29$ (EtOAc-*n*-Hexan 1:2, UV).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , MS-361-D2-HV): $\delta = 1.66\text{--}1.87$ (m, 1H, PCH_2), 1.92–2.11 (m, 1H, PCH_2), 2.25–2.43 (m, 1H, PCH_2), 2.47–2.67 (m, 1H, PCH_2), 4.27 (s, 5H, C_5H_5), 6.53 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.62 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{aryl}), 6.74 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.85–6.94 (m, 3H, H_{aryl}), 7.00–7.19 (m, 6H, H_{aryl}), 7.26–7.46 (m, 12H, H_{aryl}), 7.48–7.55 (m, 2H, H_{aryl}), 7.75–7.84 (m, 6H, H_{aryl}), 7.85–7.93 (m, 2H, H_{aryl}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , MS-303-9-10-ppt): $\delta = 84.2$ (d, $J = 21.3$ Hz), 85.3 (d, $J = 21.3$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , MS-361-D2-HV): $\delta = 26.4$ (dd, $J = 30.4, 13.9$ Hz), 29.4 (dd, $J = 28.9, 12.8$ Hz), 79.4, 123.5 (d, $J = 18.7$ Hz), 126.1, 126.6, 127.0, 127.4, 127.5, 127.9, 128.0, 128.0, 128.1, 128.2, 128.5, 129.0, 129.0, 129.1, 129.7, 129.7, 130.0, 130.1, 131.6 (d, $J = 9.6$ Hz), 134.0 (d, $J = 7.8$ Hz), 134.5 (d, $J = 5.5$ Hz), 134.6 (d, $J = 9.7$ Hz), 135.3 (d, $J = 10.0$ Hz), 137.1, 140.4, 141.3, 141.6, 142.3, 142.5, 142.8, 143.2, 158.1 (d, $J = 14.0$ Hz), 166.4, 166.9 ppm.

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{ClNP}_2\text{Ru}$:	C 71.63%,	H 4.90%,	N 1.55%,	P 6.84%
gefunden	C 70.75%,	H 4.97%,	N 1.57%,	P 6.73%

71b:

$R_f = 0.40$ (EtOAc-*n*-Hexan 1:2, UV).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , MS-361-D1-HV): $\delta = 1.55\text{--}1.65$ (m, 1H, PCH_2), 1.73–1.86 (m, 1H, PCH_2), 2.15–2.36 (m, 1H, PCH_2), 2.60–2.78 (m, 1H, PCH_2), 4.49 (s, 5H, C_5H_5), 6.85 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H_{aryl}), 6.87–6.97 (m, 2H, H_{aryl}), 6.97–7.25 (m, 15H, H_{aryl}), 7.28–7.48 (m, 10H, H_{aryl}), 7.62–7.72 (m, 4H, H_{aryl}), 7.77–7.84 (m, 2H, H_{aryl}), 8.02–8.08 (m, 1H,

H_{aryl}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (203 MHz, CDCl_3 , MS-361-D1-HV): $\delta = 83.0$ (d, $J = 26.1$ Hz), 83.3 (d, $J = 26.1$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3 , MS-361-D1-HV): $\delta = 24.5$ (dd, $J = 30.0, 11.0$ Hz), 27.3 (dd, $J = 31.0, 16.0$ Hz), $79.6, 126.5$ (b), $126.9, 127.4, 127.7, 127.9, 128.0, 128.1, 128.1, 128.2, 128.2, 129.0, 129.2, 129.3, 129.6, 130.0$ (b), $130.4, 130.6, 131.0$ (d, $J = 8.7$ Hz), 132.0 (d, $J = 9.3$ Hz), 133.5 (d, $J = 9.1$ Hz), 134.6 (d, $J = 9.3$ Hz), $137.7, 140.6, 140.6$ (d, $J = 38.1$ Hz), $141.2, 141.6$ (d, $J = 41.6$ Hz), 142.4 (d, $J = 24.4$ Hz), 142.7 (d, $J = 21.9$ Hz), $155.5, 156.0, 158.2$ (d, $J = 8.3$ Hz) ppm.

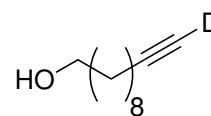
Diastereomerisierung der Komplexe 71a und 71b:

Komplex **71b** (ca. 10 mg) wurde in einem NMR-Röhrchen in CDCl_3 (0.5 mL) gelöst und ^1H NMR-Spektren mit einem verlängerten Relaxationsdelay von 20 Sekunden nach ca. einer Stunde, ca. acht Stunden und ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Isomerenverhältnis wurde durch Integration der Cyclopentadienyl-Signale von **71a** ($\delta_{\text{H}} 4.27$) und **71b** ($\delta_{\text{H}} 4.49$) bestimmt. Die Halbwertszeit der Diastereomerisierung beträgt ca. 8 Stunden.

Zeit	Integrale		Isomerenverhältnis 71a:71b
	71a	71b	
1 h	6.7	93.3	1:13.9
8 h	35.3	64.7	1:1.8
48 h	71.2	28.8	2.5:1

5.2.2 Deuterierung von 10-Undecin-1-ol

Zu einer Lösung von 10-Undecin-1-ol (**15**) (997 mg, 5.92 mmol, 1.00 Äq.) in (D_4)-Methanol (4.0 mL) wurde unter Rühren festes Kalium-*tert*-butanolat (66.4 mg, 592 μmol , 0.10 Äq.) gegeben und die schwach gelbe Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Chlorotrimethylsilan (80 μL , 68.3 mg, 629 μmol , 0.11 Äq.) beendet, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel und weitere flüchtige Komponenten wurden im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Di-



chlormethan (3×2 mL) aufgenommen und filtriert. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in (D_4)-Methanol (4.0 mL) gelöst und die beschriebene Vorgehensweise ein weiteres Mal wiederholt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt, wodurch 985 mg (98%) des deuterierten Alkins (11- D_1)-**15** als farbloses Öl erhalten wurden.

Reinheit und Deuterierungsgrad wurden durch quantitative 1H -NMR-Analyse (MS-289-IS) einer Lösung von (11- D_1)-**15** (20 μ L, 17.4 mg, 103 μ mol) und 1,3-Dinitrobenzol (10.7 mg, 63.6 μ mol) als internem Standard in $CDCl_3$ (0.5 mL) bestimmt. Auf Basis des CH_2 -Signals (δ_H 2.18 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H)) wurde eine Reinheit von 99.0% bestimmt. Die Integration des Restprotonensignals $R-C \equiv C-H$ ($\delta = 1.94$ (t, $J = 2.6$ Hz, 1H)) lässt auf ein H/D-Verhältnis von 1.0 : 25.3 (96.2% D) schließen.

5.2.3 Kinetiken zum Einfluss der Katalysator- und Substratkonzentration mit CpRuCl(dppm)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-1):

In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr werden *N*-Pivaloylanilin (**28**, interner Standard) und CpRuCl(dppm) (**1**) vorgelegt und das Reaktionsgefäß dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Anschließend werden entgastetes Wasser (1.0 mL) und *iso*-Propanol (3.3 mL) zugegeben und die Suspension in einem vortemperierten Metallblock auf die Reaktionstemperatur von 80 °C erhitzt und für 15–20 Minuten gerührt, wobei eine homogene Lösung entsteht. Nach Zugabe des Alkins wird das Reaktionsgemisch bei 80 °C gerührt und in regelmäßigen Abständen Proben zu je 0.25 mL im Argon-Gegenstrom genommen.

Probenaufarbeitung (Methode A): Die Proben werden in ein eisgekühltes Headspace-Vial mit Rührfisch gegeben und unter Rühren Magnesiumsulfat (~300 mg) zugefügt. Das Vial wird mit einem Septum verschlossen und über eine Einwegkanüle (40 mm, Ø 0.90 mm, Farbcode gelb) für 10 Minuten am Wasserstrahlvakuum bei schnellem Wasserfluss (ca. 20 mbar) evakuiert. Der Rückstand wird in $CDCl_3$ (0.8 mL) suspendiert, fünf Minuten gerührt und anschließend durch einen Pipettenfilter (Pasteurpipette, Baumwolle) in ein NMR-Röhrchen filtriert.

Auswertung der Kinetiken:

Die Stoffmenge des Aldehyds **16** wird aus dem Integralverhältnis der Signale von Aldehyd-H-1 (δ_{H} 9.75 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H)) und H-4 des internen Standards (δ_{H} 7.10 (tt, $J = 7.4$, 1.2 Hz, 1H)) durch Multiplikation mit der eingesetzten Stoffmenge des Standards entsprechend der Formel

$$n(\text{Aldehyd}) = \frac{\int \text{H-1}_{\text{Aldehyd}}}{\int \text{H-4}_{\text{I.S.}}} \cdot n(\text{I.S.})$$

berechnet.

Die Aldehydkonzentration ergibt sich durch Division von $n(\text{Aldehyd})$ durch das Gesamtvolumen ($V_{\text{gesamt}} = V_{\text{Solvens}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Alkin}}$). Die Konzentration wird gegen die Zeit aufgetragen und die Anfangsgeschwindigkeit v_0 aus der Steigung der Geraden erhalten, wobei nur Datenpunkte für Umsätze <30% verwendet werden.

Variation der Katalysatorkonzentration:

Messreihe 1:

Exp.Nr.	Beladung [mol%]	[Ru] (1)	$c([\text{Ru}])$ [mol·L ⁻¹]	Alkin ^a (15)	I.S. (28)	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
MS-189	2.0	6.1 mg 10.4 μmol	2.36×10^{-3}	100 μL 519 μmol	48.0 mg 271 μmol	2.21×10^{-6}
MS-190	4.0	12.2 mg 20.8 μmol	4.73×10^{-3}	100 μL 519 μmol	59.8 mg 337 μmol	4.21×10^{-6}
MS-191	6.0	18.2 mg 31.1 μmol	7.07×10^{-3}	100 μL 519 μmol	57.1 mg 322 μmol	6.38×10^{-6}
MS-193	8.0	24.3 mg 41.5 μmol	9.42×10^{-3}	100 μL 519 μmol	53.7 mg 303 μmol	7.89×10^{-6}
MS-194	10.0	30.4 mg 51.9 μmol	1.18×10^{-2}	100 μL 519 μmol	46.2 mg 261 μmol	1.17×10^{-5}

^aKommerzielle Qualität des Alkins (≥ 95 mol%). Keine Reinigung vor Verwendung.

Messreihe 2:

Exp.Nr.	Beladung [mol%]	[Ru] (1)	$c([\text{Ru}])$ [mol·L ⁻¹]	Alkin ^a (15)	I.S. (28)	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
MS-201	2.0	6.1 mg 10.4 μmol	2.36×10^{-3}	100 μL 519 μmol	48.0 mg 271 μmol	3.16×10^{-6}
MS-200	4.0	12.2 mg 20.8 μmol	4.73×10^{-3}	100 μL 519 μmol	53.8 mg 304 μmol	5.80×10^{-6}
MS-199	6.0	18.2 mg 31.1 μmol	7.07×10^{-3}	100 μL 519 μmol	51.5 mg 291 μmol	8.18×10^{-6}
MS-197	8.0	24.3 mg 41.5 μmol	9.42×10^{-3}	100 μL 519 μmol	48.6 mg 274 μmol	9.39×10^{-6}
MS-195	10.0	30.4 mg 51.9 μmol	1.18×10^{-2}	100 μL 519 μmol	48.1 mg 271 μmol	1.22×10^{-5}

^aDas Alkin wurde vor Verwendung durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Reinheit: 98.3 mol%.

Variation der Substratkonzentration:

Exp.Nr.	Alkin ^a (15)	$c(\text{Alkin})$ [mol·L ⁻¹]	[Ru] (1)	Beladung [mol%]	I.S. (28)	v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]
MS-212	25 μL 130 μmol	0.03	12.2 mg 20.8 μmol	16.0	45.2 mg 255 μmol	3.25×10^{-6}
MS-206	50 μL 259 μmol	0.06	12.2 mg 20.8 μmol	8.0	54.9 mg 310 μmol	4.62×10^{-6}
MS-200	100 μL 519 μmol	0.12	12.2 mg 20.8 μmol	4.0	53.8 mg 304 μmol	5.80×10^{-6}
MS-210	150 μL 778 μmol	0.18	12.2 mg 20.8 μmol	2.7	53.9 mg 304 μmol	6.44×10^{-6}
MS-208	200 μL 1.04 mmol	0.23	12.2 mg 20.8 μmol	2.0	57.9 mg 327 μmol	6.67×10^{-6}
MS-211	300 μL 1.56 mmol	0.34	12.2 mg 20.8 μmol	1.3	51.0 mg 288 μmol	7.05×10^{-6}

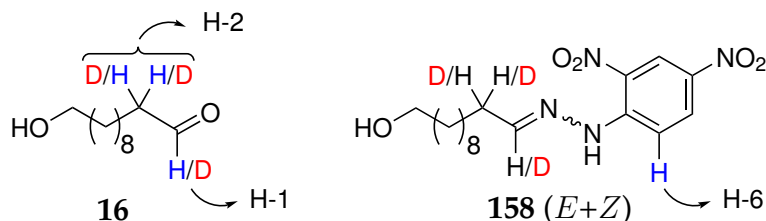
^aDas Alkin wurde vor Verwendung durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Reinheit: 98.3 mol%.

5.2.4 Deuteriumeinbau und Kinetiken mit CpRuCl(dppm) als Katalysator

Die Reaktionen wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-1** durchgeführt.

Probenaufarbeitung (Methode **B**): Die Proben werden in ein 5 mL Rollrandglas gegeben, das Diethylether (2 mL), Wasser (2 mL) sowie gesättigte Kochsalzlösung (fünf Tropfen) enthält. Das Gefäß wird verschlossen, intensiv geschüttelt und die wässrige Phase nach erfolgter Phasentrennung mit einer Pasteurpipette dekantiert. Die organische Phase wird erneut mit Wasser (2 mL) sowie gesättigter Kochsalzlösung (2×2 mL) gewaschen und in einem Headspace-Vial über Magnesiumsulfat (~300 mg) getrocknet. Das Vial wird mit einer Aluminiumbördelkappe mit Butylkautschukseptum verschlossen und die Suspension über eine Einwegkanüle (40 mm, Ø 0.90 mm, Farbcode gelb) bei zunächst schwachem Unterdruck (langsamer Wasserfluss, ca. 500 mbar) unter stetigem Rühren mit einer Wasserstrahlpumpe vorsichtig bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird für weitere zwei Minuten evakuiert (schneller Wasserfluss, ca. 20 mbar), um verbliebene Lösungsmittelreste zu entfernen, anschließend in CDCl₃ (0.6 mL) suspendiert, fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und zuletzt über einen Pipettenfilter (Pasteurpipette, Baumwolle) in ein NMR-Röhrchen filtriert.

Bei den Hydratisierungen von (11-D₁)-**15** mit H₂O bzw. von **15** mit D₂O wird analog vorgegangen und ein erstes ¹H NMR-Spektrum gemessen. Danach wird Aldehyd **16** *in situ* derivatisiert, indem ein Überschuss 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**26**, 2–4 mg, 10–20 μmol) und fünf Tropfen einer Lösung von Trichloressigsäure in CDCl₃ (~1 mg/mL) zur NMR-Probe gegeben werden. Die Suspension wird gründlich durchmischt und in einem Ultraschallbad unter gelegentlichem Schütteln für acht Minuten auf 50 °C erwärmt. Im Anschluss wird ein weiteres ¹H NMR-Spektrum aufgenommen.



Die Quantifizierung des Aldehyds erfolgt durch Integration der Hydrazone-Signale H-6 (*E+Z*: δ_H 7.93, 7.96, d, *J* = 9.6 Hz) gegen den internen Standard *N*-Pivaloylanilin (**28**). Der Deuteriumeinbau bei H-1 und H-2 des Aldehyds wird aus dem Verhältnis

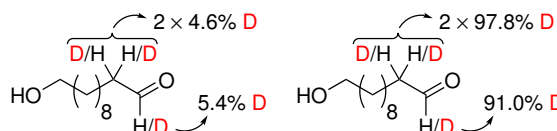
der Integrale der Aldehydsignale von H-1 (δ_{H} 9.75) und H-2 (δ_{H} 2.42) vor Derivatisierung zu den Integralen der Hydrazon-Wasserstoffe H-6 nach Derivatisierung berechnet:

$$\text{H-1: } \% \text{ D} = \left(1 - \frac{\int \text{H-1}_{\text{Aldehyd}}}{\int \text{H-6}_{\text{Hydrazon}(E+Z)}} \right) \cdot 100\%$$

$$\text{H-2: } \% \text{ D} = \left(1 - \frac{0.5 \cdot \int \text{H-2}_{\text{Aldehyd}}}{\int \text{H-6}_{\text{Hydrazon}(E+Z)}} \right) \cdot 100\%$$

	A	B	C
	R-C≡C-H + H ₂ O	R-C≡C-D + H ₂ O	R-C≡C-H + D ₂ O
Exp.Nr.	MS-258	MS-257	MS-248
CpRuCl(dppm)	12.2 mg 20.8 μmol	12.1 mg 20.6 μmol	6.1 mg 10.4 μmol
Beladung	4.0 mol%	4.0 mol%	4.0 mol%
Alkin	15^a 100 μL 519 μmol	(11-D₁)-15^b 100 μL 516 μmol	15^a 50 μL 259 μmol
c(Alkin)	0.12 M	0.12 M	0.12 M
Solvens	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 107 Äq.	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 108 Äq.	(D ₈)- <i>i</i> -PrOH: 1.65 mL D ₂ O: 0.5 mL, 27.6 mmol, 107 Äq.
I.S. (28)	32.9 mg 186 μmol	33.4 mg 188 μmol	20.0 mg 113 μmol
Temperatur	80 °C	80 °C	80 °C
Probenintervall	15 min	15 min	20 min
v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	$5.48 \cdot 10^{-6}$	$6.21 \cdot 10^{-6}$	$4.23 \cdot 10^{-6}$
TOF [s ⁻¹]	$1.16 \cdot 10^{-3}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$8.95 \cdot 10^{-4}$

Deuteriumeinbau nach 24 h:



^aDas Alkin wurde vor Verwendung durch eine Kugelrohrdestillation gereinigt. Reinheit: 98.3 mol%. ^bReinheit: 99.0 mol%, Deuteriumgehalt: 96.2 mol%.

5.2.5 Kinetiken mit Vinylidenkomplex 13 als Präkatalysator

Die Reaktionen wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-1** mit 4 mol% des Komplexes **13** alleine (Spalte A) oder mit BnNEt₃Cl (4 mol%, Spalte B) als Chlorid-Additiv durchgeführt. Die Aufarbeitung zur Analyse der Proben erfolgte entsprechend der Methode **B** (Seite 185):

	A	B
Exp. Nr.	MS-260	MS-261
Komplex 13	16.6 mg, 20.8 μ mol	16.6 mg, 20.8 μ mol
Beladung	4 mol%	4 mol%
Additiv	-	BnNEt ₃ Cl 5.8 mg, 20.9 μ mol, 0.04 Äq.
Alkin 15 ^a	100 μ L, 519 μ mol	100 μ L, 519 μ mol
<i>c</i> (Alkin)	0.12 M	0.12 M
Solvens	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 107 Äq.	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 107 Äq.
Temperatur	80 °C	80 °C
I.S. 28	32.0 mg, 181 μ mol	30.3 mg, 171 μ mol
Probenintervall	15 min	15 min
<i>v</i> ₀ [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	8.89·10 ⁻⁶	5.39·10 ⁻⁶
TOF [s ⁻¹]	1.88·10 ⁻³	1.14·10 ⁻³

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs nach 24 h [mol%]

Alkin 15	<0.3	1.6
Aldehyd 16	77.7	90.7
1-Decanol 20	1.2	1.6
Acetal 24	1.2	1.5
Carbonsäure 43 ^b	3.3	-
Summe	83.4	95.4
PhCH ₂ CHO (42)	2.4	2.8

^aDas Alkin wurde vor Verwendung durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Reinheit: 98.3 mol%.^bIdentifiziert anhand von δ_{H} 2.32 (t, *J* = 7.5 Hz).

5.2.6 Reaktion des Vinylidenkomplexes mit Wasser

Der Vinylidenkomplex **13** (18 mg, 23 μmol , 1.0 Äq.) wurde in einer Glovebox unter Argonatmosphäre in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in (D_6)-Aceton (0.5 mL) gelöst. Das Röhrchen wurde ausgeschleust und Wasser (30 μL , 1.7 mmol, 74 Äq.) zur Komplexlösung gegeben. Nach gründlicher Durchmischung wurde die Reaktion NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur verfolgt.

Zeitlicher Verlauf der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs:

Verbindung ^a	δ [ppm]	7 h	27 h	45 h	140 h	174 h	234 h	244 h	312 h	474 h
[Ru](=C=CHPh) [%]	δ_P 3.92	87.1	63.0	47.6	10.6	6.4	2.6	2.2	0.9	0.0
	δ_H 6.07	86.8	64.5	48.4	11.2	6.8	2.7	2.3	0.8	0.0
[Ru](CD ₃) ₂ CO [%]	δ_P 10.55	4.2 ^b	13.9 ^b	21.9 ^b	28.5 ^b	26.3 ^b	22.8 ^b	22.5 ^b	17.6 ^b	7.3 ^b
	δ_H 4.83	3.9	13.6	20.3	28.8	27.2	22.8	23.2	17.1	7.5
[Ru](H ₂ O) [%]	δ_P 10.59	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
	δ_H 4.75	4.0	14.0	20.0	28.6	28.8	26.6	25.5	20.5	9.5
[Ru](CO) [%]	δ_P 2.65	0.7	3.5	6.6	27.0	32.6	42.3	43.9	56.2	77.7
	δ_H 5.68	0.5	3.6	6.8	26.9	32.7	43.3	44.6	57.0	78.6
unsymm. [Ru]-Spezies [%]	δ_P 35.41, 46.18	4.1	5.6	3.9	5.4	5.8	5.7	5.8	5.4	5.6
	δ_H 4.68	4.4	4.4	4.3	4.4	4.6	4.7	4.5	4.6	4.4
Phenylacetaldehyd [%]	δ_H 9.71	4.4	22.3	32.8	44.5	46.0	40.5	37.8	28.8	10.1
Aldol-Nebenprodukt [%]	δ_H 10.03	0.2	1.2	3.3	11.7	15.1	19.1	19.3	25.1	32.1

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% relativ zur Summe (= 100.00) der Cp-Signalintegrale (1H) bzw. der Integrale aller Signale (³¹P NMR) angegeben. ^a [Ru] = [CpRu(dppm)]PF₆. ^b Die Signale von [Ru]((CD₃)₂CO) und [Ru](H₂O) sind im ³¹P NMR überlagert. Der Wert wurde berechnet aus: $\int \{[\text{Ru}]((\text{CD}_3)_2\text{CO}) + [\text{Ru}](\text{H}_2\text{O})\}_{31\text{P}} - \int \{[\text{Ru}](\text{H}_2\text{O})\}_{1\text{H}}$. ^cÜberlagertes Signal; Keine Angabe.

5.2.7 Hydratisierungsversuche mit dem Methoxycarben- und Acetylidkomplex als Präkatalysator

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-2):

In einem 10 mL Schlenkrohr werden der Methoxycarben- (**39**) bzw. Acetylidkomplex (**54**) und *N*-Pivaloylanilin (**28**, interner Standard) unter Argon vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Nach Zugabe von entgastem *iso*-Propanol und Wasser wird das Alkin zugefügt, das Gefäß verschlossen und in einem vortemperierten Metallblock für 15 Stunden auf 100 °C erhitzt.

Nach Ende der Reaktionszeit wird eine Probe des Reaktionsgemischs (0.25 mL) genommen, entsprechend Methode **B** (Seite 185) aufgearbeitet und das Reaktionsgemisch mittels qNMR analysiert.

	A	B
Exp. Nr.	MS-216	MS-273
Ru-Komplex	39 8.8 mg, 10.6 μmol	54 7.0 mg, 10.7 μmol
Beladung	4 mol%	4 mol%
Alkin 15 ^a	50 μL, 259 μmol	50 μL, 259 μmol
c(Alkin)	0.08 M	0.12 M
Solvens	<i>i</i> -PrOH: 2.5 mL, H ₂ O: 0.75 mL, 41.6 mmol, 160 Äq.	<i>i</i> -PrOH: 1.7 mL, H ₂ O: 0.5 mL, 27.7 mmol, 107 Äq.
Temperatur	100 °C	100 °C
Reaktionszeit	15 h	15 h
I.S. 28	21.9 mg, 124 μmol	23.7 mg, 134 μmol

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs [mol%]

Alkin 15	82.3	94.3
Aldehyd 16	9.0	<0.3
Acetal 24	1.0	-
Allenol 35	0.7	0.8
Summe	92.0	95.1

^aKommerzielle Qualität (≥ 95 mol%). Keine Reinigung vor Verwendung.

5.2.8 Deuteriumeinbau und Kinetiken mit CpRuCl(PPh₃)₂-ISIPHOS

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-3):

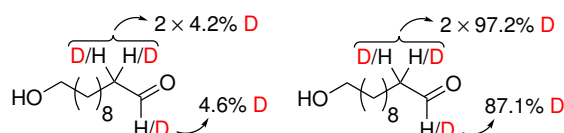
In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr werden 1,3-Dinitrobenzol (**29**, interner Standard), CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**) und ISIPHOS (**7**) vorgelegt und das Reaktionsgefäß dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Anschließend werden entgastes Wasser und Aceton zugegeben und zur Präkomplexierung in einem vortemperierten Metallblock für 30 Minuten auf 65 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend auf die Reaktionstemperatur von 30 °C erwärmt und das Alkin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird im geschlossenen Gefäß bei 30 °C gerührt und in regelmäßigen Abständen Proben zu je 0.25 mL im Argongegenstrom genommen.

Die Aufarbeitung der Proben erfolgt entsprechend der in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Vorgehensweise (Methode **B**).

Bei den Hydratisierungen von (11-D₁)-**15** mit H₂O bzw. von **15** mit D₂O wird nach Messung des ¹H NMR-Spektrums eine *in situ*-Derivatisierung des partiell deuterierten Aldehyds **16** zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon **27** entsprechend der auf Seite 185 beschriebenen Methode durchgeführt.

	A	B	C
	R-C≡C-H + H ₂ O	R-C≡C-D + H ₂ O	R-C≡C-H + D ₂ O
Exp.Nr.	MS-250	MS-254	MS-253
CpRuCl(PPh ₃) ₂	7.5 mg 10.3 μmol	7.5 mg 10.3 μmol	7.5 mg 10.3 μmol
ISIPHOS	4.8 mg 10.3 μmol	4.8 mg 10.3 μmol	4.8 mg 10.3 μmol
Beladung	2.0 mol%	2.0 mol%	2.0 mol%
Alkin	15 ^a 100 μL 519 μmol	(11-D ₁)- 15 ^b 100 μL 516 μmol	15 ^a 100 μL 519 μmol
c(Alkin)	0.20 M	0.20 M	0.20 M
Solvens	Aceton: 2.0 mL H ₂ O: 0.5 mL, 27.7 mmol, 53.5 Äq.	Aceton: 2.0 mL H ₂ O: 0.5 mL, 27.7 mmol, 53.7 Äq.	(D ₆)-Aceton: 2.0 mL D ₂ O: 0.5 mL, 27.6 mmol, 53.3 Äq.
I.S. (29)	28.4 mg 169 μmol	28.9 mg 172 μmol	26.9 mg 164 μmol
Temperatur	30 °C	30 °C	30 °C
Probenintervall	20 min	20 min	20 min
v ₀ [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	6.55·10 ⁻⁶	6.33·10 ⁻⁶	4.01·10 ⁻⁶
TOF [s ⁻¹]	1.65·10 ⁻³	1.60·10 ⁻³	1.01·10 ⁻³

Deuteriumeinbau nach 24 h:



^aDas Alkin wurde vor Verwendung durch eine Kugelrohrdestillation gereinigt. Reinheit: 98.3 mol%. ^bReinheit: 99.0 mol%, Deuteriumgehalt: 96.2 mol%.

5.2.9 Deuteriumeinbau und Kinetiken mit [CpRu(MeCN)₃]PF₆–(CF₃)₂-Bipyridin

Vorversuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-4):

In ein ausgeheiztes 10 mL Schlenkrohr werden (CF₃)₂-Bipyridin **10** (3.0 mg, 10.3 μmol, 0.02 Äquivalente), *N*-Pivaloylanilin (**28**) und [CpRu(MeCN)₃]PF₆ (**11**, 4.5 mg, 10.4 μmol, 0.02 Äquivalente) und ggfs. Additiv (Camphersulfonsäure (**66**) oder Phenylphosphonsäure (**67**)) unter Argonatmosphäre gegeben, das Gefäß verschlossen und dreimal evakuiert und wieder mit Argon geflutet. Nach Zugabe von entgastem NMP (2.0 mL) und Wasser (0.5 mL) wird die dunkel violette Lösung ca. fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, 10-Undecin-1-ol (**15**, 100 μL, 519 μmol, 1.00 Äquivalente) zugefügt, das Schlenkrohr verschlossen und in einem vortemperierten Metallblock auf 40 °C erwärmt. Die Lösung wird 24 Stunden bei Reaktionstemperatur gerührt und auf Raumtemperatur gekühlt. Es wird eine Probe des Reaktionsgemischs (0.25 mL) genommen, entsprechend der Methode **B** (Seite 185) wässrig aufgearbeitet und mit ¹H qNMR analysiert.

Exp-Nr.	Interner Standard (28)	Additiv	Aldehyd [%]
MS-225a ^{a,b}	40.7 mg, 230 μmol	-	8
MS-225b ^{b,c}	40.1 mg, 226 μmol	-	15
MS-225c ^{a,d}	41.4 mg, 234 μmol	-	25
MS-225d ^{c,d}	40.0 mg, 226 μmol	-	40
MS-225e ^{c,e}	38.0 mg, 214 μmol	-	26
MS-228 ^{c,e}	37.8 mg, 213 μmol	CSA (0.2 Äq) 24.1 mg, 104 μmol	34
MS-231 ^{c,d}	36.6 mg, 207 μmol	CSA (0.2 Äq) 24.1 mg, 104 μmol	86
MS-232 ^{c,d,f}	30.3 mg, 171 μmol	CSA (0.2 Äq) 24.0 mg, 103 μmol	79
MS-233 ^{d,g}	36.4 mg, 205 μmol	CSA (0.2 Äq) 24.1 mg, 104 μmol	84
MS-236 ^{c,h,i}	20.9 mg, 118 μmol	PhPO ₃ H ₂ (1.0 Äq) 41.0 mg, 259 μmol	44
MS-237 ^{c,h,i}	23.7 mg, 134 μmol	-	29

MS-239a ^{c,h,i}	27.0 mg, 152 μmol	CSA (1.0 Äq) 60.3 mg, 260 μmol	84
MS-239b ^{c,h,i,k}	21.6 mg, 122 μmol	-	12
MS-239c ^{c,h,i,k,l}	23.5 mg, 132 μmol	-	94
MS-239a ^{c,h,i,k,m}	27.7 mg, 156 μmol	CSA (0.2 Äq) 24.2 mg, 104 μmol	23

^aKommerzielle Qualität (≥ 95.0 mol%) des Alkins, keine Reinigung vor Verwendung. ^bNMP von Grüssing, destilliert. ^cAlkin vor Verwendung durch Kugelrohrdestillation gereinigt, Reinheit: 98.3 mol%. ^dNMP von Fisher Scientific, kommerzielle Qualität, keine Reinigung vor Verwendung. ^eNMP von Acros, „extra dry“ über Molekularsieb 4 Å, <50 ppm H₂O. ^f70 min Präkomplexierung bei RT. ^gMit [CpRu(C₁₀H₈)]PF₆ (**6**) als Precursor. Dreistündige Präkomplexierung bei 60 °C. ^hNMP von Fisher Scientific, 1h über stark saurem Kationentauscher gerührt, filtriert, destilliert. ⁱHalbe Ansatzgröße ^kReaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. ^lHöhere Beladung: [CpRu(MeCN)₃]PF₆: 5.6 mg, 12.9 μmol, 0.05 Äquivalente; Ligand **10**: 3.8 mg, 13.0 μmol, 0.05 Äquivalente. ^mWeniger exakter Luftausschluss, keine Konditionierung der Lösungsmittelspritze.

Durchführung der Kinetiken:

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-5):

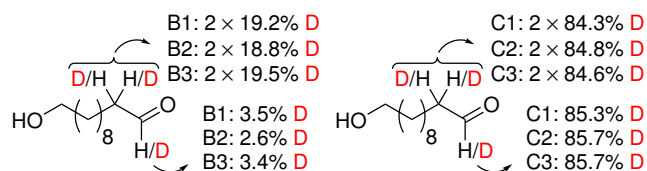
In einer Glovebox wird [CpRu(MeCN)₃]PF₆ (**11**) unter Argonatmosphäre in ein 10 mL Schlenkrohr gegeben, das anschließend ausgeschleust wird. Nach Zugabe von *N*-Pivaloylanilin (**28**, interner Standard) sowie 5,5'-(CF₃)₂-Bipyridin (**10**) im Argongegenstrom wird das Reaktionsgefäß dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Entgastes Wasser und *N*-Methyl-2-pyrrolidon werden zugefügt und die erhaltene Lösung unter stetigem Rühren in einem vortemperierten Metallblock 15-20 Minuten auf 30 °C erwärmt. Nach Zugabe des Alkins wird das Reaktionsgemisch im geschlossenen Gefäß bei 30 °C gerührt und in regelmäßigen Abständen Proben zu je 0.25 mL genommen.

Die Aufarbeitung und Präparation der NMR-Proben erfolgt wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben (Methode **B**).

Bei den Hydratisierungen von (11-D₁)-**15** mit H₂O bzw. von **15** mit D₂O wird nach Messung eines ersten ¹H NMR-Spektrums eine *in situ*-Derivatisierung des partiell deuterierten Aldehyds **16** zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon **27** entsprechend der auf Seite 185 beschriebenen Methode durchgeführt und anschließend ein neues Spektrum gemessen.

	A	B	C
	R-C≡C-H + H ₂ O	R-C≡C-D + H ₂ O	R-C≡C-H + D ₂ O
Exp.Nr.	MS-280, -282, -284	MS-290, -291, -299	MS-286, -287, -288
[CpRu(MeCN) ₃]PF ₆	11.3 mg 26.0 μmol	11.2 mg 25.8 μmol	11.3 mg 26.0 μmol
(CF ₃) ₂ -Bipyridin	7.6 mg 26.0 μmol	7.5 mg 25.8 μmol	7.6 mg 26.0 μmol
Beladung	5 mol%	5 mol%	5 mol%
Alkin	15^a A1: 87.3 mg, 519 μmol A2: 87.3 mg, 519 μmol A3: 87.3 mg, 519 μmol	(11-D₁)-15^b B1: 87.7 mg, 518 μmol B2: 87.8 mg, 519 μmol B3: 88.7 mg, 524 μmol	15^a C1: 87.3 mg, 519 μmol C2: 87.3 mg, 519 μmol C3: 86.2 mg, 512 μmol
c(Alkin)	0.20 M	0.20 M	0.20 M
Solvens	NMP: 2.0 mL H ₂ O: 0.5 mL, 27.7 mmol, 53.5 Äq.	NMP: 2.0 mL H ₂ O: 0.5 mL, 27.7 mmol, 53.7 Äq.	NMP: 2.0 mL D ₂ O: 0.5 mL, 27.6 mmol, 53.3 Äq.
I.S. (28)	A1: 36.4 mg, 205 μmol A2: 42.7 mg, 241 μmol A3: 33.7 mg, 190 μmol	B1: 33.1 mg, 187 μmol B2: 33.1 mg, 187 μmol B3: 31.8 mg, 179 μmol	C1: 33.5 mg, 189 μmol C2: 33.3 mg, 188 μmol C3: 32.6 mg, 184 μmol
Temperatur	30 °C	30 °C	30 °C
Probenintervall	15 min	B1,B3: 15 min B2: 20 min	15 min
v_0 [mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹]	A1: 1.21·10 ⁻⁵ A2: 9.88·10 ⁻⁶ A3: 1.15·10 ⁻⁵	B1: 4.50·10 ⁻⁶ B2: 4.56·10 ⁻⁶ B3: 4.83·10 ⁻⁶	C1: 8.65·10 ⁻⁶ C2: 1.19·10 ⁻⁵ C3: 8.28·10 ⁻⁶
TOF [s ⁻¹]	A1: 1.21·10 ⁻³ A2: 9.88·10 ⁻⁴ A3: 1.15·10 ⁻³	B1: 4.54·10 ⁻⁴ B2: 4.59·10 ⁻⁴ B3: 4.87·10 ⁻⁴	C1: 8.65·10 ⁻⁴ C2: 1.19·10 ⁻³ C3: 8.28·10 ⁻⁴

Deuteriumeinbau nach 24 h:



^aDas Alkin wurde vor Verwendung durch eine Kugelrohrdestillation gereinigt. Reinheit: 98.3 mol%. ^bReinheit: 99.0 mol%, Deuteriumgehalt: 96.2 mol%.

5.2.10 Hydratisierungs- und Deuterium-Markierungsexperimente mit 30 mol% $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-6):

In einem 10 mL Schlenkrohr wird der Rutheniumkomplex vorgelegt und das Reaktionsgefäß dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argon-Gegenstrom werden entgast Wasser, *iso*-Propanol und das Alkin zugegeben und die Suspension in einem vortemperierten Metallblock auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt, wobei eine homogene orangefarbene Lösung entsteht. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt, in ein Rollrandglas überführt, das eine definierte Menge des internen Standards 1,3-Dinitrobenzol (**29**) enthält und das Reaktionsgefäß mit Diethylether (3×2 mL) nachgespült. Zu der Reaktionslösung werden Wasser (6 mL) und gesättigte Kochsalzlösung (1 mL) gegeben, das Gefäß wird verschlossen und kräftig geschüttelt. Nach erfolgter Phasentrennung werden 3 mL der organischen Phase mit einer Pasteurpipette dekantiert, in einem weiteren Rollrandglas mit Wasser (2×2 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (2×2 mL) gewaschen und in einem Headspace-Vial über wasserfreiem Magnesiumsulfat (~300 mg) getrocknet. Das Vial wird mit einer Aluminiumbördelkappe mit Butylkautschukseptum verschlossen und die Suspension unter stetigem Rühren mit einer Wasserstrahlpumpe über eine Einwegkanüle (40 mm, Ø 0.90 mm, Farbcode gelb) bei geringem Unterdruck (langsamer Wasserfluss, ca. 500 mbar) vorsichtig bis zur Trockene eingengt. Das Vial wird anschließend für zwei Minuten evakuiert (schneller Wasserfluss, ca. 20 mbar), der Rückstand in CDCl_3 (0.7 mL) suspendiert, fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und über einen Pipettenfilter (Pasteurpipette, Baumwolle) in ein NMR-Röhrchen filtriert.

Hydratisierungsversuche von Alkin **15** mit H_2O und 30 mol% $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$:

	A1	A2
	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	
Exp. Nr.	MS-337-A	MS-269
Reaktionszeit	5 h	15 h
$\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (2)	113 mg, 156 μmol	113 mg, 156 μmol
Beladung	30 mol%	30 mol%
Alkin (15)	87.7 mg, 520 μmol	87.3 mg, 519 μmol

<i>c</i> (Alkin)	0.12 M	0.12 M
Solvens	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 107 Äq.	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 107 Äq.
I.S. (29)	46.6 mg, 277 μmol	44.9 mg, 267 μmol
Temperatur	100 °C	100 °C

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs [mol%]

Alkin 15	41.0	39.4
Aldehyd 16	11.6	6.4
1-Decanol (20)	31.3	30.3
1,11-Diol 22	10.0	17.5
Alkenol 21	0.8	0.8
Allenol 35	0.4	0.3
Summe	95.1	94.7

Quantifizierung der Reaktionskomponenten über ¹³C NMR-Spektroskopie:

Zur ¹³C NMR-spektroskopischen Quantifizierung der Reaktionskomponenten wurde von jeder zu bestimmenden Substanz ein separates ¹³C NMR-Spektrum aufgenommen. Die Signale wurden in MestreNova 8.1.4 mittels Dekonvolution gefittet (*Shape type: Lorentzian-Gaussian, Zero Filling: 128K*, manuelle Anpassung der automatisch gefitteten Peaks) und die Integrale aller Signale für jede Verbindung sowie die Integralverhältnisse der Signale zueinander bestimmt.

Das ¹³C NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs des Hydratisierungsversuchs wurde unter identischen Bedingungen aufgenommen und analog prozessiert. Für jede Verbindung wurde ein separates Signal (**15**: δ_C 18.5; **16**: δ_C 22.2; **20**: δ_C 14.3) sowie das Signal bei δ_C ≈ 63 ppm (gemeinsames Signal aller Verbindungen mit einer intakten CH₂OH-Endgruppe) integriert. Der Integralwert der CH₂OH-Signale wurde auf einen Wert von 100.00 referenziert. Anhand der in den Referenzspektren der reinen Verbindungen bestimmten Integralverhältnisse des separaten Signals zum CH₂OH-Signal wurde für jede Verbindung ihr Anteil am CH₂OH-Kohlenstoffsignal der Reaktionsmischung berechnet.

Der Anteil für das 1,11-Diol **22**, das im Spektrum kein isoliertes Signal besitzt, wurde

aus der Differenz von 100.00 zu der Summe der berechneten Integrale der Verbindungen **15**, **16** und **20** bestimmt. Da das Diol **22** zwei CH_2OH -Endgruppen besitzt, entspricht der erhaltene Wert $2 \times \text{CH}_2\text{OH}$, die Hälfte des Werts folglich $1 \times \text{CH}_2\text{OH}$. Die Anteile der Reaktionskomponenten relativ zu $1 \times \text{CH}_2\text{OH} = 100\%$ ergeben sich aus den Verhältnissen der berechneten individuellen CH_2OH -Integrale zur Summe der Werte aller Verbindungen.

	Alkin (15)	Aldehyd (16)	Decanol (20)	1,11-Diol (22)
Signal 1: δ_{C} [ppm]	18.5	22.2	14.3	-
Integral:	100.00	100.00	100.00	-
CH_2OH : δ_{C} [ppm]	63.2	63.2	63.3	63.3
Integral CH_2OH :	101.91	111.28	101.12	100.00
Integral CH_2OH / Integral 1:	1.02	1.11	1.01	-
MS-337-A		5 h		
Integral CH_2OH :		Referenziert auf 100.00		
Integrale Signal 1:	39.77	10.44	27.65	-
Integrale CH_2OH (berechnet):	40.53	11.62	27.96	100- (15+16+20) = 19.89
Integrale $1 \times \text{CH}_2\text{OH}$:	40.53	11.62	27.96	9.95
Anteil [mol%]:	45.0	12.9	31.1	11.0
MS-269		15 h		
Integral CH_2OH :		Referenziert auf 100.00		
Integrale Signal 1:	34.88	5.01	28.89	-
Integrale CH_2OH (berechnet):	35.55	5.58	29.21	100- (15+16+20) = 29.66
Integrale $1 \times \text{CH}_2\text{OH}$:	35.55	5.58	29.21	14.83
Anteil [mol%]:	41.7	6.6	34.3	17.4

Isolierung von $\text{CpRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$:

Eine Lösung von 10-Undecin-1-ol (**15**, 100 μL , 519 μmol , 1.00 Äq.), $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**, 113 mg, 156 μmol , 0.30 Äq.) und internem Standard *N*-Pivaloylanilin (**28**, 46.0 mg, 260 μmol , 0.50 Äq.) in *iso*-Propanol-Wasser (2.5:0.75 mL) wurde unter Argon auf

100 °C erhitzt. Nach vier Stunden wurde das Reaktionsgemisch in einem Eisbad abgekühlt. Es bildete sich ein feiner gelber Niederschlag, der nach Filtration über einen Glasfilter an Luft, Waschen mit *iso*-Propanol (3×1 mL) und *n*-Pentan (2×1 mL) im Vakuum getrocknet wurde. Der pulverige gelbe Feststoff (25 mg) wurde NMR-spektroskopisch als Carbonylkomplex $\text{CpRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (**3**, 33% bezogen auf eingesetztes $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$) identifiziert.

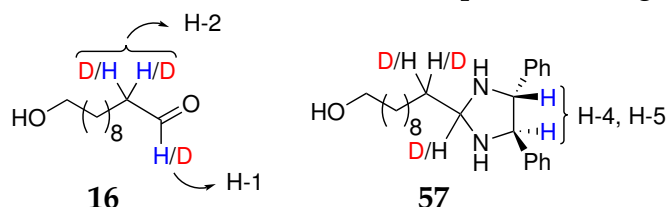
Bekannte Substanz. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur^{85,182} überein. CAS-Nr.: 32613-25-5.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , MS-198-complex): $\delta = 4.88$ (s, 5H, C_5H_5), 7.32–7.58 (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , MS-198-complex): $\delta = 48.8$ (s, PPh_3) ppm.

Deuterium-Markierungsexperimente:

Bei Reaktionen des deuterierten Alkins (11- D_1)-**15** mit H_2O bzw. von **15** mit D_2O gemäß AAV-6 werden die NMR-Proben nach Messung eines ^1H NMR-Spektrums zur Derivatisierung des partiell deuterierten Aldehyds **16** mit einem Überschuss racemischem 1,2-Diphenylethylendiamin (**56**, ~10 mg, ~47 μmol) sowie fünf Tropfen einer Lösung von Trichloressigsäure in CDCl_3 (~1 mg/mL) versetzt und gut durchmischt. Die Proben werden unter gelegentlichem Schütteln für acht Minuten auf 50 °C erwärmt. Im Anschluss wird ein weiteres ^1H NMR-Spektrum aufgenommen.



Die Quantifizierung des Aldehyds erfolgt durch Integration der Imidazolidin-Signale von H-4 und H-5 (δ_{H} 4.16, 4.20, d, $J = 7.6$ Hz) gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**). Der Deuteriumeinbau bei H-1 und H-2 des Aldehyds wird aus dem Verhältnis der Integrale der Aldehydsignale von H-1 (δ_{H} 9.75) und H-2 (δ_{H} 2.42) vor Derivatisierung zu den Integralen der Imidazolidin-Wasserstoffe H-4 und H-5 nach Derivatisierung berechnet:

$$\text{H-1: } \% \text{ D} = \left(1 - \frac{\int \text{H-1}_{\text{Aldehyd}}}{0.5 \cdot (\int \text{H-4}_{\text{Imidazolidin}} + \int \text{H-5}_{\text{Imidazolidin}})} \right) \cdot 100\%$$

$$\text{H-2: } \% \text{ D} = \left(1 - \frac{\int \text{H-2}_{\text{Aldehyd}}}{\int \text{H-4}_{\text{Imidazolidin}} + \int \text{H-5}_{\text{Imidazolidin}}} \right) \cdot 100\%$$

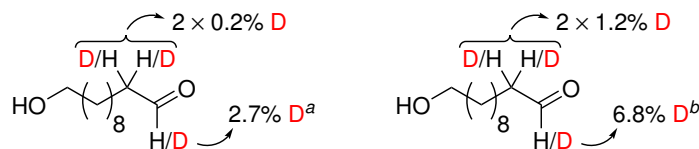
Deuterium-Markierungsexperimente mit deuteriertem Alkin (11-D₁)-15, H₂O und 30 mol% $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$:

	B1	B2
	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D} + \text{H}_2\text{O}$	
Exp. Nr.	MS-344-A	MS-345
Reaktionszeit	5 h	15 h
$\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (2)	113 mg, 156 μmol	113 mg, 156 μmol
Beladung	30 mol%	30 mol%
Alkin (11-D ₁)- 15	88.6 mg, 523 μmol	88.5 mg, 523 μmol
$c(\text{Alkin})$	0.12 M	0.12 M
Solvens	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 106 Äq.	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 106 Äq.
I.S. (29)	48.5 mg, 289 μmol	45.4 mg, 270 μmol
Temperatur	100 °C	100 °C

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs [mol%]

Alkin 15	42.2	41.5
Aldehyd 16	13.5	5.8
1-Decanol (20)	30.2	31.1
1,11-Diol 22	8.3	16.0
Alkenol 21	0.7	0.8
Allenol 35	0.3	0.3
Summe	95.2	95.5

Deuteriumeinbau



^{a/b} Alternative Bestimmung des Deuteriumgehalts durch Integration von Imidazolidin-H-2 (δ_{H} 4.36 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H)) gegen Imidazolidin-H-4/5: ^a4.5% D; ^b4.8% D.

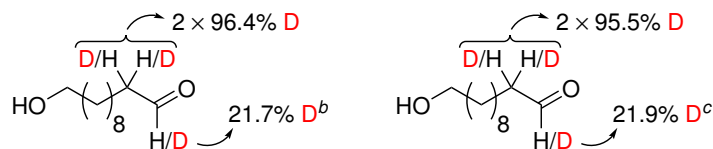
Deuterium-Markierungsexperimente mit Alkin **15**, D_2O und 30 mol% $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$:

	C1	C2
	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{D}_2\text{O}$	
Exp. Nr.	MS-349	MS-347
Reaktionszeit	5 h	15 h
$\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (2)	113 mg, 156 μmol	113 mg, 156 μmol
Beladung	30 mol%	30 mol%
Alkin (15)	87.7 mg, 521 μmol	87.6 mg, 521 μmol
$c(\text{Alkin})$	0.12 M	0.12 M
Solvens	(D_8) - <i>i</i> -PrOH: 3.3 mL D_2O : 1.0 mL, 55.3 mmol, 106 Äq.	(D_8) - <i>i</i> -PrOH: 3.3 mL D_2O : 1.0 mL, 55.3 mmol, 106 Äq.
I.S. (29)	43.9 mg, 261 μmol	41.8 mg, 249 μmol
Temperatur	100 °C	100 °C

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs [mol%]

Alkin 15	52.3	48.3
Aldehyd 16	7.6	6.9
1-Decanol (20)	? ^a	? ^a
1,11-Diol 22	? ^a	? ^a
Alkenol 21	? ^a	? ^a
Allenol 35	0.3	0.3
Summe	95.2	95.5

Deuteriumeinbau



^aQuantifizierung ^1H NMR-spektroskopisch aufgrund des Deuteriumeinbaus nicht möglich.

^{b/c}Alternative Bestimmung des Deuteriumgehalts durch Integration von Imidazolidin-H-2 (δ_{H} 4.34 (s, 1H)) gegen Imidazolidin-H-4/5: ^b17.0% D; ^c18.8% D.

5.2.11 Experimente zur Transferhydrierung von 11-Hydroxyundecanal (**16**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-7):

In einem 10 mL Schlenkrohr werden der Rutheniumkomplex und Aldehyd **16** vorgelegt und das Reaktionsgefäß dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argon-Gegenstrom werden entgastes Wasser und *iso*-Propanol zugegeben, das Reaktionsgefäß verschlossen und die Suspension in einem vortemperierten Metallblock auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gekühlt, in ein Rollrandglas überführt, das eine definierte Menge eines internen Standards enthält und das Reaktionsgefäß mit Diethylether (3×2 mL) nachgespült. Zu der Reaktionslösung werden Wasser (5 mL) und gesättigte Kochsalzlösung (1 mL) gegeben, das Gefäß wird verschlossen und kräftig geschüttelt. Nach erfolgter Phasentrennung wird die organische Phase mit einer Pasteurpipette dekantiert und die wässrige Phase mit Diethylether (2×3 mL) extrahiert. Die etherischen Extrakte werden vereint, mit Wasser (3×4 mL) sowie gesättigter Kochsalzlösung (1×5 mL) gewaschen und in einem Headspace-Vial über wasserfreiem Magnesiumsulfat (~300 mg) getrocknet. Das Vial wird mit einer Aluminiumbördelkappe mit Butylkautschukseptum verschlossen und die Suspension unter stetigem Rühren mit einer Wasserstrahlpumpe über eine Einwegkanüle (40 mm, Ø 0.90 mm, Farbcode gelb) bei geringem Unterdruck (langsamer Wasserfluss, ca. 500 mbar) vorsichtig bis zur Trockene eingengt. Das Vial wird anschließend für fünf Minuten evakuiert (schneller Wasserfluss, ca. 20 mbar), der Rückstand in CDCl₃ (0.7 mL) suspendiert, fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und über einen Pipettenfilter (Pasteurpipette, Baumwolle) in ein NMR-Röhrchen filtriert.

Experimente mit CpRuCl(PPh₃)₂ (2**, Spalte A) und CpRuCl(CO)(PPh₃) (**159**, Spalte B) als Katalysator:**

	A	B
Exp. Nr.	MS-278	MS-342
Katalysator	CpRuCl(PPh ₃) ₂ 9.7 mg, 13.4 µmol	CpRuCl(CO)(PPh ₃) 6.6 mg, 13.4 µmol
Beladung	10 mol%	10 mol%
Aldehyd 16	25.0 mg, 134 µmol	25.0 mg, 134 µmol

$c(\text{Aldehyd})$	0.06 M	0.06 M
Solvens	<i>i</i> -PrOH: 1.7 mL H ₂ O: 0.5 mL,	<i>i</i> -PrOH: 1.7 mL H ₂ O: 0.5 mL,
Reaktionszeit	17.5 h	15 h
Temperatur	100 °C	100 °C
I.S.	1,3-Dinitrobenzol 20.6 mg, 123 μmol	2'-Hydroxy-4'- methoxyacetophenon 19.2 mg, 116 μmol
Zusammensetzung des Reaktionsgemischs [mol%]		
Aldehyd 16	2.6	50.5
1,11-Diol 22	90.4	38.7
Carbonsäure 43	1.6	6.0
Summe	94.6	95.2

5.2.12 Hydratisierungsversuche mit $(C_9H_7)RuCl(PPh_3)_2$

5.2.12.1 Reaktionen mit 30 mol% $(C_9H_7)RuCl(PPh_3)_2$

Die Reaktionsdurchführung und Probenaufarbeitung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-6** unter Verwendung des Komplexes $(C_9H_7)RuCl(PPh_3)_2$.

	A1	A2
Exp. Nr.	MS-316	MS-311
Reaktionszeit	5 h	17 h
$(C_9H_7)RuCl(PPh_3)_2$ (14)	60.4 mg, 77.8 μmol	60.3 mg, 77.7 μmol
Beladung	30 mol%	30 mol%
Alkin (15)	43.7 mg, 260 μmol	43.6 mg, 259 μmol
$c(\text{Alkin})$	0.11 M	0.11 M

Solvens	<i>i</i> -PrOH: 1.7 mL H ₂ O: 0.5 mL, 27.7 mmol, 107 Äq.	<i>i</i> -PrOH: 1.7 mL H ₂ O: 0.5 mL, 27.7 mmol, 107 Äq.
I.S. (29)	19.2 mg, 114 µmol	15.6 mg, 92.7 µmol
Temperatur	100 °C	100 °C

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs [mol%]

Alkin 15	<0.3	<0.3
Aldehyd 16	0.3	<0.3
1-Decanol (20)	? ^a	? ^a
1,11-Diol 22	10.8	12.1
Keton 19	1.9	1.9
Alkenisomere 58^b	51.4	50.8
Summe	64.4	64.8
Inden (59)	7.3	7.9

^aDurch Überlagerung der Signale der terminalen Methylgruppe von 1-Decanol (**20**) mit den Signalen der terminalen Methylgruppen der internen Alkenisomere ist eine Quantifizierung nicht möglich. ^bRepräsentiert ein Gemisch verschiedener interner Alkenisomere; Signal wird vermutlich ein Signal eines Indenylkomplexes (10.9 bzw. 10.7 mol%) überlagert.

5.2.12.2 Katalytische Reaktion mit $(C_9H_7)RuCl(PPh_3)_2$ (**14**)

Die Reaktion wurde gemäß der Literaturvorschrift⁹¹ von BASSETTI und GIMENO für die Hydratisierung terminaler Alkine mit 5 mol% $(C_9H_7)RuCl(PPh_3)_2$ (**14**) als Katalysator bei einer Temperatur von 90 °C und einer Reaktionszeit von 48 Stunden durchgeführt.

Die Präparation der Reaktionslösung und Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erfolgte entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-6**.

Exp. Nr.	MS-313
Reaktionszeit	48 h
(C ₉ H ₇)RuCl(PPh ₃) ₂ (14)	10.0 mg, 13.0 μmol
Beladung	5 mol%
Alkin (15)	43.7 mg, 260 μmol
<i>c</i> (Alkin)	0.12 M
Solvens	<i>i</i> -PrOH: 1.7 mL H ₂ O: 0.5 mL, 27.7 mmol, 107 Äq.
I.S. (29)	14.3 mg, 85.1 μmol
Temperatur	90 °C

Zusammensetzung des Reaktionsgemischs [mol%]

Alkin 15	69.8
Aldehyd 16	4.0
Keton 19	1.0
1-Decanol (20)	3.2
1,11-Diol 22	≤4
Alkenol 21	9.0
Alkenisomere 58 ^a	3.8
Summe	94.8

^aRepräsentiert ein Gemisch verschiedener interner Alkenisomere.

5.2.13 Katalytische Hydratisierungen mit CpRuCl(dppe) und den Kombinationskomplexen **71a** und **71b**

Die Reaktionsdurchführung erfolgte entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-1** mit 4 mol% der Komplexe **73**, **71-a** oder **71-b** als Katalysator. Die Probenaufarbeitung wurde gemäß Methode **B** durchgeführt. Bei den Hydratisierungen mit

den Komplexen **71-a** und **71-b** wurde 2'-Hydroxy-4'-methoxyacetophenon als interner Standard verwendet.

	A	B	C
Exp.Nr.	MS-318	MS-327	MS-341
Katalysator	73 12.5 mg, 20.8 μmol	71-a 18.8 mg, 20.8 μmol	71-b 18.8 mg, 20.8 μmol
Beladung	4 mol%	4 mol%	4 mol%
Alkin 15	87.9 mg, 522 μmol	88.7 mg, 527 μmol	87.8 mg, 522 μmol
$c(\text{Alkin})$	0.12 M	0.12 M	0.12 M
Solvens	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 106 Äq.	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 105 Äq.	<i>i</i> -PrOH: 3.3 mL H ₂ O: 1.0 mL, 55.5 mmol, 106 Äq.
Interner Standard	28 31.3 mg, 177 μmol	74 35.6 mg, 214 μmol	74 32.9 mg, 198 μmol
Temperatur	80 °C	80 °C	80 °C
Probenintervall	1 h	1 h	1 h
v_0 [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	$1.06\cdot 10^{-6}$	$9.40\cdot 10^{-7}$	$3.96\cdot 10^{-6}$
TOF [s^{-1}]	$2.24\cdot 10^{-4}$	$1.99\cdot 10^{-4}$	$8.38\cdot 10^{-4}$

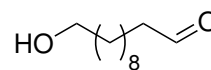
Zusammensetzung des Reaktionsgemischs nach 24 h [mol%]

Alkin 15	36.1	36.5	<0.3
Aldehyd 16	53.7	55.9	93.2
1-Decanol (20)	2.2	1.3	1.1
Acetal 24	1.9	1.0	1.6
Allenol 35	0.6	0.5	<0.3
Summe	94.5	95.2	95.9

5.2.14 Synthesen der Referenzverbindungen

11-Hydroxyundecanal (**16**)

Der Aldehyd **16** wurde entsprechend der Literaturvorschrift²³ durch Mikrowellen-assistierte katalytische Hydratisierung von **15** mit **2** und **7** synthetisiert.



Es wurden CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**, 37.7 mg, 51.9 μmol, 0.02 Äquivalente), ISIPHOS (**7**, 24.2 mg, 52.0 μmol, 0.02 Äquivalente), Aceton (4.0 mL), Wasser (1.0 mL) und 10-Undecin-1-ol (**15**, 500 μL, 2.59 mmol) in ein 10 mL Mikrowellen-Vial gegeben. Die Suspension wurde in einem Eisbad gekühlt und ein schwacher Argonstrom für ca. fünf Minuten über eine Kanüle eingeleitet. Das Vial wurde verschlossen und in einem Mikrowellenreaktor für 20 Minuten auf 160 °C erhitzt. Die orangefarbene Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und im Vakuum zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt (536 mg) wurde säulenchromatographisch (EtOAc-*n*-Hexan 1:4) gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum wurde der Aldehyd **16** (420 mg, 87%) als farbloser Feststoff erhalten.

Bekannte Verbindung. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur²³ überein. CAS-Nr.: 22054-16-6.

R_f = 0.51 (EtOAc-*n*-Hexan 1:1, Mostain).

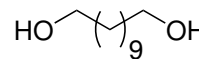
Smp.: 76.6–77.8.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, MS-Undecanal): δ = 1.24–1.40 (m, 12H, 6×CH₂), 1.52–1.68 (m, 5H, 2×CH₂, OH), 2.42 (td, J = 7.3, 1.9 Hz, 2H, CH₂CHO), 3.64 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH₂OH), 9.76 (t, J = 1.9 Hz, 1H, CHO) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, MS-Undecanal): δ = 22.2, 25.9, 29.3, 29.5 (3 Signale), 29.6, 32.9, 44.1, 63.2, 203.1 ppm.

Undecan-1,11-diol (**22**)

Das Diol **22** wurde durch Reduktion von **16** (241 mg, 1.30 mmol) mit Natriumborhydrid (65.0 mg, 1.72 mmol, 1.3 Äq.) in Methanol (15 mL) bei Raumtemperatur dargestellt. Der Reaktionsfortschritt wurde dünn-



schichtchromatographisch (EtOAc-*n*-Hexan 1:1, Mostain) verfolgt. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch mit 2M Salzsäure angesäuert, mit Wasser (10 mL) verdünnt und mit Diethylether (3×15 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (3×20 mL) sowie gesättigter Natriumchloridlösung (1×20 mL)

gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (EtOAc-*n*-Hexan 1:1, Mostain) des Rohprodukts und Trocknung im Vakuum wurden 212 mg (86%) **22** als farbloser Feststoff erhalten.

Bekannte Verbindung. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur^{109,183} überein. CAS-Nr.: 765-04-8.

$R_f = 0.24$ (EtOAc-*n*-Hexan 1:1, Mostain).

Smp.: 62.0–63.9.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , MS-272-HC): $\delta = 1.24\text{--}1.39$ (m, 14H, $7\times\text{CH}_2$), 1.51–1.60 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$), 1.83 (s, 2H, OH), 3.62 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH_2OH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , MS-272-HC): $\delta = 25.8, 29.5, 29.6, 29.7, 33.9, 63.1$ ppm.

1-Decanol (**20**)

Zu einer Lösung von 1-Decanal (**18**, 157 mg, 1.00 mmol) in Methanol (3.5 mL) wurde portionsweise festes Natriumborhydrid (56.8 mg, 1.50 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem dünnschichtchromatographisch (Et₂O-*n*-Pentan 1:4, Mostain) ein vollständiger Umsatz festgestellt werden konnte, wurde die Reaktionslösung mit Wasser (10 mL) verdünnt und mit Diethylether (3×5 mL) extrahiert. Die vereinten Extrakte wurden mit Wasser (2×5 mL) sowie gesättigter Natriumchloridlösung (1×5 mL) gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde **20** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 91% (145 mg) erhalten.



Bekannte Substanz. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur¹⁸⁴ überein. CAS-Nr.: 112-30-1.

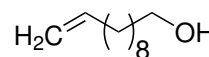
$R_f = 0.74$ (EtOAc-*n*-Hexan 1:1, Mostain).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TM-DH): $\delta = 0.84\text{--}0.92$ (m, 3H, CH_3), 1.22–1.41 (m, 14H, $7\times\text{CH}_2$), 1.44 (bs, 1H, OH), 1.51–1.63 (m, 2H, CH_2), 3.62 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_2OH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , TM-DC): $\delta = 14.3, 22.8, 25.9, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0, 33.0, 63.3$ ppm.

10-Undecen-1-ol (25)

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (498 mg, 13.1 mmol, 1.5 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) (30 mL) wurde bei 0 °C unter Argonatmosphäre tropfenweise eine Lösung von 10-Undecensäure (**160**) (1.59 g, 8.64 mmol) in wasserfreiem THF (3.0 mL) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, anschließend erneut auf 0 °C gekühlt und vorsichtig nacheinander Wasser (0.5 mL), 15%-ige wässrige Natriumhydroxidlösung (0.5 mL) und erneut Wasser (1.5 mL) zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 15 Minuten gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser (30 mL) verdünnt und mit Diethylether (3×20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Wasser (2×20 mL) und gesättigter Natriumchloridlösung (1×25 mL) gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt. Das Alkenol **25** wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 83% erhalten.



Bekannte Verbindung. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur¹⁸⁵ überein. CAS-Nr.: 112-43-6.

$R_f = 0.73$ (EtOAc-*n*-Hexan 1:1, Mostain).

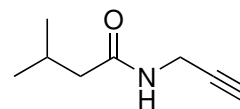
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, MS-339-1): $\delta = 1.24\text{--}1.43$ (m, 12H, 6×CH₂), 1.55 (tt, $J = 6.7, 6.7$ Hz, 2H, CH₂CH₂OH 2H, CH₂), 2.00–2.07 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 2.27 (bs, 2H, OH), 3.61 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH₂OH), 4.88–5.03 (m, 2H, CH=CH₂), 5.81 (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.7$ Hz, 1H, CH=CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, MS-339-1): $\delta = 25.8, 29.0, 29.2, 29.5, 29.6, 32.8, 33.9, 62.9, 77.2, 114.2, 139.2$ ppm.

5.3 Synthesen aus Kapitel 2

5.3.1 *N*-Propargyl-3-methylbutanamid

Darstellung in Anlehnung an die Literaturvorschrift.¹⁰⁸ Eine eisgekühlte Lösung von Propargylamin (3.89 g, 70.6 mmol, 1.0 Äq.) und Pyridin (14.5 mL, 187 mmol, 2.65 Äq.) in Diethylether (250 mL) wurde innerhalb von einer Stunde tropfenweise mit Isovaleroylchlorid (9.34 g, 77.4 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Hierbei bildete sich ein Niederschlag, der mit fortschreitender Zugabe des Säurechlorids agglomerierte. Das Reaktionsgemisch wurde nach vollständiger Zugabe für weitere zehn Minuten bei 0 °C gerührt und der Reaktionsfortschritt dünnschichtchromatographisch (EtOAc-*n*-Hexan 1:1) kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 2 M Salzsäure, Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung (je 2 × 50 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene gelbbraune Öl wurde mit Pentan (ca. 20 mL) versetzt und zur Kristallisation bei -20 °C aufbewahrt. Der noch teilweise bräunliche, kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen, anschließend in EtOAc-*n*-Hexan (1:1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 4.88 g (50%) *N*-Propargyl-3-methylbutanamid (77) erhalten.



Bekannte Substanz. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur¹⁰⁸ überein.
CAS-Nr.: 422284-33-1

R_f = 0.47 (EtOAc-*n*-Hexan 1:1, Mostain).

Smp.: 49.6–50.7.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, MS-245-K1-CC): δ = 0.96 (d, J = 6.4 Hz, 6H, CH₃), 2.04–2.19 (m, 3H, CHCH₂), 2.23 (t, J = 2.6 Hz, 1H, C≡CH), 4.06 (dd, J = 5.3, 2.6 Hz, 1H, CH₂C≡CH), 5.71 (bs, 1H, NH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, MS-245-C): δ = 22.5, 26.2, 29.1, 45.8, 71.4, 79.9, 172.4 ppm.

5.3.2 Mikrowellen-Screening zur Identifizierung neuer Katalysatorsysteme

Vorversuch zur Hydratisierung von *N*-Propargyl-3-methylbutanamid

In ein Mikrowellenvial wurden nacheinander CpRuCl(dppm) (**1**, 5.9 mg, 10.1 μmol , 0.04 Äq.), *N*-Propargyl-3-methylbutanamid (**77**, 34.8 mg, 250 μmol), *N*-Pivaloylanilin (**28**, 22.2 mg, 125 μmol) als interner Standard, Wasser (0.5 mL, 27.7 mmol, 111 Äq.) und *iso*-Propanol (1.7 mL) gegeben. Die Suspension wurde in einem Eisbad gekühlt und ein schwacher Argonstrom für fünf Minuten über eine Kanüle eingeleitet. Das Gefäß wurde im Gegenstrom verschlossen, und das Reaktionsgemisch nach Erreichen von Raumtemperatur in einem Mikrowellenreaktor für 15 Minuten auf 160 °C erhitzt.

A: Eine Probe (0.25 mL) der abgekühlten Lösung wurde mit Diethylether (2 mL) verdünnt und in einem 5 mL Rollrandglas mit Wasser (2 \times 2 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (2 \times 2 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde jeweils nach erfolgter Phasentrennung mit einer Pasteurpipette dekantiert. Die organische Phase wurde in einem Headspace-Vial über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Gefäß mit einer Aluminiumbördelkappe mit Butylkautschukseptum verschlossen. Die Suspension wurde unter Rühren über eine Kanüle mit einer Wasserstrahlpumpe (langsamer Wasserfluss, ca. 500 mbar) bis zur Trockene eingengt und anschließend für zwei Minuten evakuiert (schneller Wasserfluss, ca. 20 mbar). Der Rückstand wurde in CDCl₃ (0.6 mL) suspendiert und fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration in ein NMR-Röhrchen durch einen Pipettenfilter (Pasteurpipette, Baumwolle) wurde die Probe mittels qNMR analysiert.

B: Eine weitere Probe (0.25 mL) wurde zu einer intensiv gerührten Suspension aus wasserfreiem Magnesiumsulfat ~300 mg und CDCl₃ (0.4 mL) gegeben und nach Filtration mittels qNMR analysiert.

C: Eine weitere Probe (0.25 mL) wurde genommen, in ein Headspace-Vial gegeben und mit ~300 mg wasserfreiem Magnesiumsulfat versetzt. Das Gefäß wurde mit einer Aluminiumbördelkappe mit Butylkautschukseptum verschlossen und 10 Minuten über eine Kanüle im Wasserstrahlvakuum evakuiert. Nach Zugabe von CDCl₃ (0.6 mL) zum feinpulvrigen Rückstand wurde die Suspension fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt, in ein NMR-Röhrchen filtriert und mittels qNMR analysiert.

Die Berechnung der Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten im Reaktionsgemisch erfolgte gemäß $\frac{\int_{\text{Signal}}}{\int_{\text{I.S.}}} \cdot \frac{n_{\text{I.S.}}}{n_{\text{Alkin}}} \cdot 100\%$.

Tabelle 5.18: Ergebnisse der qNMR-Analysen der Proben nach unterschiedlicher Aufarbeitung.

Probe	Edukt [%]	Aldehyd [%]	Hemiacetal [%]	Acetal [%]	Σ [%]
A	0.0	6.9	0.0	0.6	7.5
B	0.0	39.2	41.0	1.4	81.6
C	0.0	80.0	0.0	1.2	81.2

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. Zur Quantifizierung verwendete Signale: Edukt: δ_{H} 2.23 (1H, C \equiv CH); Aldehyd: δ_{H} 9.81 (1H, CHO); Hemiacetal: δ_{H} 4.78 (1H, CH(OH)Oi-Pr); Acetal: δ_{H} 4.67 (1H, CH(Oi-Pr)₂).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-8):

In ein Mikrowellenvial mit Magnetührstab werden Metallkomplex, Ligand und ggfs. Additiv gegeben. Das Gefäß wird in ein leeres Schlenkrohr (NS29) gestellt, das verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Argon geflutet wird. Im Argon-Gegenstrom werden entgastes Lösungsmittel und Wasser sowie 50 μL 10-Undecin-1-ol (0.26 mmol) zugegeben. Das Mikrowellengefäß wird verschlossen und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 Minuten auf 160 °C erhitzt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wird in ein Rollrandglas überführt, das eine definierte Menge des qNMR-Standards 1,3-Dinitrobenzol (**29**, ~20–25 mg) enthält und das Reaktionsgefäß mit Diethylether (3 \times 2 mL) nachgespült. Die Lösung aus internem Standard und Reaktionsgemisch wird gründlich homogenisiert, ein Aliquot von 0.5 mL entnommen, mit Diethylether (2 mL) verdünnt und mit Wasser (2 \times 2 mL) sowie gesättigter Kochsalzlösung (2 \times 2 mL) in einem weiteren Rollrandglas gewaschen. Die wässrige Phase wird jeweils nach erfolgter Phasentrennung mit einer Pasteurpipette dekantiert. Zur Beschleunigung der Phasentrennung werden beim Waschen mit Wasser fünf Tropfen gesättigte Kochsalzlösung zugesetzt.

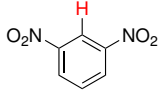
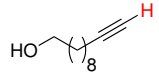
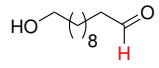
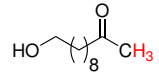
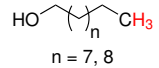
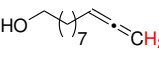
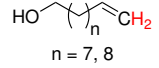
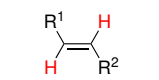
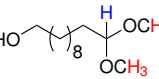
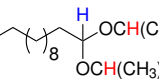
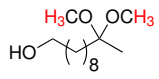
Anschließend wird die organische Phase in einem Headspace-Vial über wasserfreiem Magnesiumsulfat (~300 mg) getrocknet und das Vial mit einer Aluminiumbördelkappe mit Butylkautschukseptum verschlossen. Die Suspension wird unter Rühren mit einer Wasserstrahlpumpe (langsamer Wasserfluss, ca. 500 mbar) über eine Einwegkanüle (40 mm, \varnothing 0.90 mm, Farbcode gelb) bis zur Trockene eingengt und anschließend zwei Minuten evakuiert (schneller Wasserfluss, ca. 20 mbar). Der Rückstand wird in deuteriertem Chloroform (0.6–0.8 mL) suspendiert, fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und durch einen Pipettenfilter (Pasteurpipette, Baumwolle) in ein NMR-Röhrchen filtriert und die Probe mittels qNMR analysiert.

Verwendete Lösungsmittelgemische:

A	B	C	D
<i>i</i> -PrOH–H ₂ O (10:3)	Aceton–H ₂ O (4:1)	NMP–H ₂ O (4:1)	MeOH–H ₂ O (4:1)
2.0 : 0.6 mL	2.0 : 0.5 mL	2.0 : 0.5 mL	2.0 : 0.5 mL

Auswertung der NMR-Spektren

Tabelle 5.19: Übersicht der beim Katalysatorscreening identifizierten Reaktionskomponenten und ihrer zur Quantifizierung verwendeten NMR-Signale.

Eintrag	Bezeichnung	Strukturformel	NMR-Signal δ_{H} [ppm] ^a
1	Interner Standard (29)		9.09 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H)
2	Alkinol (15)		1.94 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H)
3	Aldehyd (16)		9.76 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H)
4	Methylketon (19)		2.13 (s, 3H)
5	Alkanole (20/84)		0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H)
6	Allenol (35)		4.65 (dt, $J = 6.6, 3.2$ Hz, 2H)
7	terminale Alkene (21/25)		5.81 (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.7$ Hz, 1H)
8	interne Alkene (58)		5.33–5.49 (m, 2H)
9	Dimethylacetal (83)		4.36 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H) oder 3.31 (s, 6H)
10	Di- <i>iso</i> -propylacetal (24)		4.54 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H) oder 3.86 (sept, $J = 6.1$ Hz, 2H)
11	Ketal (82)		3.17 (s, 6H)

Die Signale der farblich hervorgehobenen Wasserstoffe wurden zur Quantifizierung der jeweiligen Komponenten verwendet.
^ain CDCl₃, relativ zu TMS (δ_{H} 0.00).

Exemplarische Auswertung des in Abbildung 5.1 gezeigten Spektrums

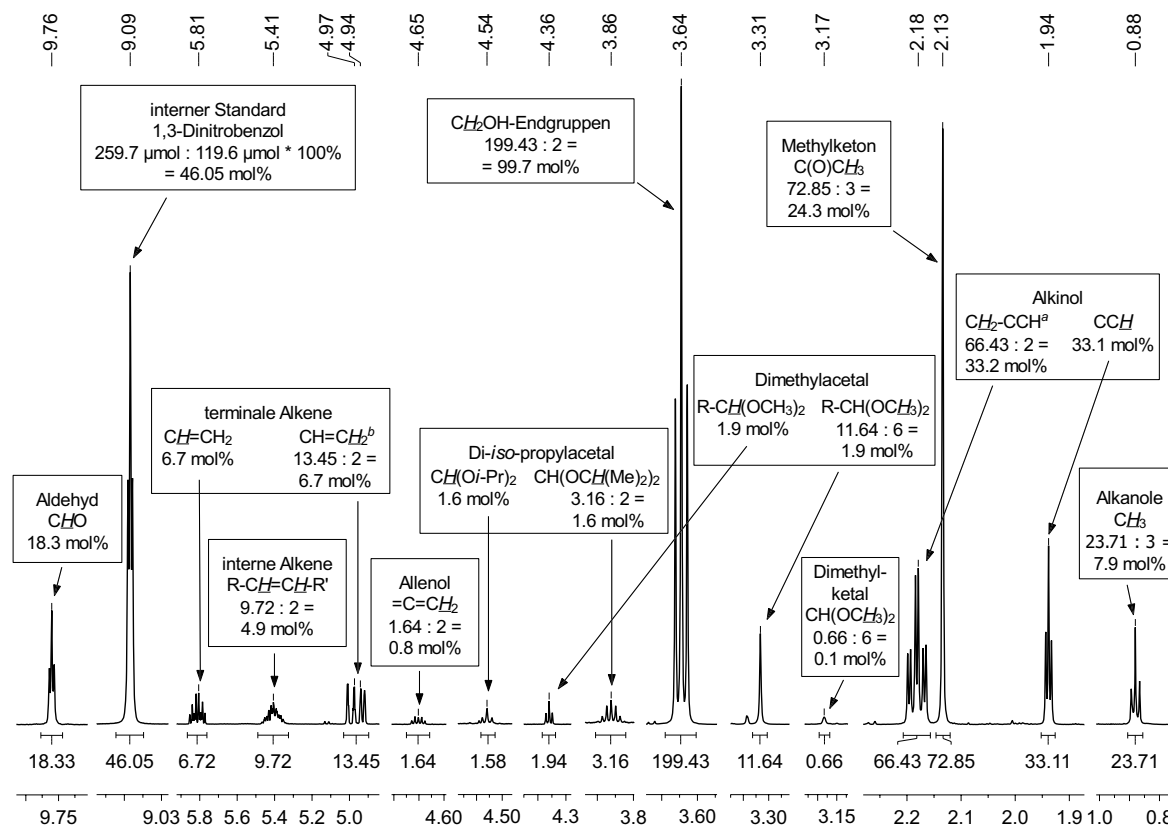


Abbildung 5.1: Aus unterschiedlichen Spektren zusammengefügte Ausschnitte von 1H NMR-Spektren zur exemplarischen Auswertung eines Hydratisierungsversuchs von 10-Undecin-1-ol (**15**). ^aDas Signal bei δ_H 2.18 wird bei Reaktionen in Aceton oft vom Singulett des unvollständig entfernten Lösungsmittels (δ_H 2.17) überlagert. ^bWird durch ein Signal des Allenols überlagert.

Nach Phasen- und Basislinienkorrektur wird der Integralwert des internen Standards **29** auf das molare Verhältnis von eingesetztem Alkinol **15** (exemplarisch 43.7 mg, 259.7 μ mol) und 1,3-Dinitrobenzol (exemplarisch 20.1 mg, 119.6 μ mol), entsprechend $n_{\text{Alkin}}/n_{\text{I.S.}} \cdot 100\% = 259.7/119.6 \cdot 100\% = 46.05\%$, gesetzt.

Der jeweilige Stoffmengenanteil (n/n_{Alkin}) einer Verbindung in mol% relativ zu eingesetztem Substrat (n_{Alkin}) ergibt sich aus dem Wert des Integrals durch Division durch die Anzahl der dem Signal zugehörigen Wasserstoffe. Die Auswertung der einzelnen Signale ist in Tabelle 5.20 zusammengefasst.

Das Triplett bei δ_H 3.64 ist ein gemeinsames Signal aller Verbindungen mit einer intakten CH_2OH -Endgruppe. Sein Integral wird zur Bestimmung der Wiederfindung genutzt und liefert im Vergleich zur Summe aller identifizierten Reaktionskompo-

nenten (Σ) eine Aussage über den Anteil nicht-identifizierter Reaktionsprodukte (Δ).

Tabelle 5.20: Zusammenfassung der exemplarischen Auswertung der in Abbildung 5.1 gezeigten NMR-Signale.

Verbindung	δ_{H} [ppm]	Integral	Wasser- stoffe	n/n_{Alkin} [mol%]
Alkinol (15)	1.94	33.11	1	33.1
Aldehyd (16)	9.76	18.33	1	18.3
Methylketon (19)	2.13	72.85	3	24.3
Alkanole (20/84)	0.88	23.71	3	7.9
Allenol (35)	4.65	1.64	2	0.8
terminale Alkene (21/25)	5.81	6.72	1	6.7
interne Alkene (58)	5.33–5.49	9.72	2	4.9
Dimethylacetal (83)	4.36	1.94	1	1.9
	3.31	11.64	6	
Di- <i>iso</i> -propylacetal (24)	4.54	1.58	1	1.6
	3.86	3.16	2	
Ketal (82)	3.17	0.66	6	0.1
Summe (Σ)				99.6
CH ₂ OH-Endgruppen	3.64	199.43	2	99.7
Differenz (Δ)				0.1

Tabelle 5.21: Evaluierung bekannter Katalysatorsysteme im Mikrowellen-Setup.

Exp-Nr.	Komplex	Ligand	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 [%]	21/25 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
- ^a	-	-	20.9 mg, 124 μmol	10.2 mg, 60.7 μmol	-	98.3	0.1	0.0	0.8	0.2	0.0	0.0	99.4	100.0	0.6
MS-417 ^b	-	-	43.9 mg, 261 μmol	18.8 mg, 112 μmol	B	97.1	0.3	0.0	0.8	1.2	0.0	0.0	99.4	99.5	0.1
TM01	CpRuCl(dppm) (6.1 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	-	43.5 mg, 259 μmol	24.2 mg, 144 μmol	A	0.6	89.3	0.4	0.5	4.0	0.5	0.8	96.1	98.8	2.7
TM05	CpRuCl(dppm) (3.0 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	-	44.1 mg, 262 μmol	25.9 mg, 154 μmol	A	37.5	53.8	0.3	0.7	2.5	0.0	0.4	95.2	99.5	4.3
TM10	[CpRu(naph)]PF ₆ (4.6 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	dppm (4.0 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	44.0 mg, 261 μmol	21.1 mg, 126 μmol	A	0.0	90.4	0.3	0.0	3.5	0.0	1.8	96.0	100.4	4.4
TM06	CpRuCl(PPh ₃) ₂ (7.5 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	dppm (4.0 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	43.3 mg, 257 μmol	23.0 mg, 137 μmol	A	95.4	0.6	0.1	0.8	1.2	0.0	0.0	98.1	99.6	1.5
TM12	[CpRu(naph)]PF ₆ (4.6 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	dppe (4.1 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	41.3 mg, 245 μmol	21.7 mg, 129 μmol	A	44.6	48.6	0.5	0.6	2.1	1.1	2.7	100.2	100.9	0.7
MS-405	CpRuCl(PPh ₃) ₂ (3.8 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	ISIPHOS (2.4 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	19.6 mg, 117 μmol	B	0.0	96.1	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	96.4	98.1	1.7
MS-404	CpRuCl(PPh ₃) ₂ (3.8 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	ISIPHOS (2.4 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	18.9 mg, 112 μmol	C	79.2	13.2	0.0	0.6	3.2	0.8	0.0	97.0	100.4	3.4
MS-386	[CpRu(MeCN) ₃]PF ₆ (4.5 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	(CF ₃) ₂ -Bipyridin (3.0 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	43.5 mg, 259 μmol	17.7 mg, 105 μmol	C	0.0	94.4	0.9	0.0	2.8	0.5	0.0	98.6	99.0	0.4
MS-401	[CpRu(MeCN) ₃]PF ₆ (4.5 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	(CF ₃) ₂ -Bipyridin (3.0 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	19.2 mg, 114 μmol	B	0.0	91.9	2.0	0.5	2.9	0.6	0.0	97.9	98.5	0.6
TM03	Na[AuCl ₄] · 2 H ₂ O (2.1 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	-	44.6 mg, 265 μmol	20.8 mg, 124 μmol	D	37.8	0.5	52.9	0.8	1.0	0.0	0.8	93.8	97.6	3.8
TM04	AuCl(PPh ₃) (2.6 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	-	43.6 mg, 259 μmol	20.8 mg, 124 μmol	D	56.1	0.4	41.7	0.8	0.8	0.0	0.4	100.2	99.7	-0.5
TM14	[Au(SPhos)]OTf (3.9 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	45.6 mg, 271 μmol	26.1 mg, 155 μmol	D	0.0	0.4	95.0	0.0	1.8	0.0	0.5	97.7	97.2	-0.5
MS-400	AgOTf (1.3 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	-	43.7 mg, 260 μmol	19.3 mg, 114 μmol	D	63.5	0.3	33.5	0.8	1.0	0.0	0.5	99.6	99.9	0.3

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (29) bestimmt. ^a qNMR-Analyse des destillierten Substrats. ^b Kontrollexperiment ohne Katalysator.

Tabelle 5.22: Katalyseversuche mit Übergangsmetallverbindungen der Elemente Mangan und Rhenium.

Exp-Nr.	Komplex	Ligand, Additive	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 ^a [%]	21/25 [%]	58 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
TM17	(MeCp)Mn(CO) ₃ (2.3 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	-	44.4 mg, 264 μmol	20.1 mg, 120 μmol	B	99.3	0.0	0.0	0.8	0.6	0.0	0.0	0.0	100.7	101.2	0.5
TM18	(MeCp)Mn(CO) ₃ (2.3 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	-	44.3 mg, 263 μmol	24.0 mg, 143 μmol	D	98.7	0.0	0.0	0.8	1.1	0.0	0.0	0.0	100.6	100.8	0.2
TM21	(MeCp)Mn(CO) ₃ (2.3 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	ISIPHOS (4.8 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	44.8 mg, 266 μmol	24.0 mg, 143 μmol	D	96.1	0.0	0.0	0.3	0.9	0.0	0.0	0.0	97.3	100.9	3.6
TM57 ^b	(MeCp)Mn(CO) ₃ (2.3 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	dppe (4.1 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.), NMO (35.0 mg, 299 μmol, 1.14 Äq.)	44.1 mg, 262 μmol	22.5 mg, 134 μmol	D	99.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	101.0	101.0	0.0
TM41	Mn(OAc) ₃ (2.8 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	TPP (6.4 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.), CSA (6.0 mg, 25.8 μmol, 0.10 Äq.)	45.3 mg, 269 μmol	22.0 mg, 131 μmol	D	99.3	0.0	0.0	0.8	1.0	0.0	0.0	0.0	101.1	101.3	0.2
TM47	Re ₂ (CO) ₁₀ (3.4 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	45.0 mg, 267 μmol	25.4 mg, 151 μmol	D	91.2	0.2	1.1	0.8	0.8	0.0	0.0	0.1	94.1	97.4	3.3

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (29) bestimmt. ^bDie Signale im NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs waren stark verbreitert.

Tabelle 5.23: Katalyseversuche mit Übergangsmetallverbindungen der Elemente Eisen, Ruthenium und Osmium.

Exp-Nr.	Komplex	Ligand, Additive	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 ^a [%]	21/25 [%]	58 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
TM60	[CpFeI(CO) ₂] (3.2 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	ISIPHOS (4.8 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.), CSA (6.0 mg, 25.8 μmol, 0.10 Äq), NMO (35.0 mg, 299 μmol, 1.16 Äq.)	43.5 mg, 258 μmol	24.4 mg, 145 μmol	D	97.9	0.0	0.0	0.7	0.3	0.0	0.0	0.1	99.0	99.0	0.0
TM43	FeCl(TPP) (3.7 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (6.0 mg, 25.8 μmol, 0.10 Äq.)	44.4 mg, 264 μmol	22.0 mg, 131 μmol	D	98.6	0.0	0.7	0.8	0.7	0.0	0.0	0.1	100.9	100.3	-0.6
MS-362	CpRuCl(PPh ₃) ₂ (7.5 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	-	43.9 mg, 261 μmol	24.7 mg, 147 μmol	A	82.7	2.6	0.6	0.3	5.1	1.4	1.2	0.0	98.9*	98.9	0.0
TM07	[CpRu(C ₁₀ H ₈)]PF ₆ (2.3 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	Bipyridin (0.8 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	20.1 mg, 120 μmol	B	67.1	20.2	4.5	4.0	3.4	0.0	0.0	0.0	99.2	100.9	1.7
TM08	[CpRu(C ₁₀ H ₈)]PF ₆ (2.3 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	Ph-PyBox (1.9 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	44.4 mg, 264 μmol	22.5 mg, 134 μmol	B	74.2	20.6	0.2	0.2	1.9	0.8	0.0	0.4	98.3	100.1	1.7
TM13	[CpRu(C ₁₀ H ₈)]PF ₆ (2.3 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	dppe-TRIPP (3.7 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	45.3 mg, 269 μmol	21.2 mg, 126 μmol	A	69.6	19.0	0.0	0.3	4.3	0.9	0.0	0.0	94.1	97.3	3.2
TM61	CpRuCl(COD) (1.6 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	Ph-PyBox (1.9 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	44.4 mg, 264 μmol	20.2 mg, 120 μmol	D	83.3	2.2	1.0	0.4	2.5	0.0	0.0	2.0	91.4	94.7	3.3
MS-420	[OMeCp*Ru(C ₁₀ H ₈)]PF ₆ (2.8 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	ISIPHOS (2.4 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	17.9 mg, 106 μmol	B	87.4	0.8	0.0	0.4	2.1	1.3	1.2	0.0	93.2	101.9	8.7
MS-421	[OMeCp*Ru(C ₁₀ H ₈)]PF ₆ (2.8 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	dppm (2.0 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	18.7 mg, 111 μmol	B	93.8	0.4	0.0	0.6	1.3	0.3	0.2	0.0	96.6	101.2	4.6
MS-422	[(OC ₂ H ₄ OEt)Cp*Ru(C ₁₀ H ₈)]PF ₆ (3.1 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	ISIPHOS (2.4 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	18.9 mg, 112 μmol	B	85.2	0.9	0.0	0.5	1.8	1.5	1.5	0.0	91.4	100.9	9.5
MS-423	[(OC ₂ H ₄ OEt)Cp*Ru(C ₁₀ H ₈)]PF ₆ (3.1 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	dppm (2.0 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	18.0 mg, 107 μmol	B	95.8	0.4	0.0	0.8	1.2	0.1	0.2	0.0	98.5	100.6	2.1
MS-425	[CpRu(C ₁₀ H ₈)]PF ₆ (4.6 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	Men ₂ POH (6.8 mg, 20.8 μmol, 0.08 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	20.6 mg, 123 μmol	B	66.9	0.9	0.0	0.0	1.3	0.0	1.8	0.0	70.9	94.7	23.8
MS-366-C	(NH ₄) ₂ OsCl ₆ (5.7 mg, 13.0 μmol, 0.05 Äq.)	-	43.6 mg, 259 μmol	21.2 mg, 126 μmol	A	0.0	1.1	6.2	0.0	5.9	39.2	29.4	0.0	81.8	99.2	17.4
MS-366-A	(NH ₄) ₂ OsCl ₆ (5.7 mg, 13.0 μmol, 0.05 Äq.)	-	43.7 mg, 260 μmol	18.2 mg, 108 μmol	B	35.6	1.0	9.6	0.1	4.1	23.7	17.3	0.0	91.4	97.6	6.2
MS-366-D	(NH ₄) ₂ OsCl ₆ (5.7 mg, 13.0 μmol, 0.05 Äq.)	-	43.5 mg, 258 μmol	23.9 mg, 142 μmol	C	47.7	2.1	4.9	0.1	5.9	13.5	12.7	0.0	86.9	96.9	10.0
MS-366-B	(NH ₄) ₂ OsCl ₆ (5.7 mg, 13.0 μmol, 0.05 Äq.)	-	43.3 mg, 257 μmol	18.0 mg, 107 μmol	D	32.6	0.4	13.1	0.0	5.9	12.5	10.2	0.9	75.6	94.8	19.2

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (29) bestimmt.

Tabelle 5.24: Katalyseversuche mit Übergangsmetallverbindungen der Elemente Cobalt, Rhodium und Iridium.

Exp-Nr.	Komplex	Ligand, Additive	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 ^a [%]	21/25 [%]	58 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
TM31 ^a	Vitamin B12 (7.0 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	45.1 mg, 268 μmol	23.1 mg, 137 μmol	B	95.4	0.0	0.0	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	96.8	98.6	1.8
TM32 ^a	Vitamin B12 (7.0 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	45.1 mg, 268 μmol	21.6 mg, 128 μmol	D	98.4	0.0	0.0	0.7	0.6	0.0	0.0	0.0	99.7	101.2	1.5
TM33 ^a	Vitamin B12 (7.0 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (1.2 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	45.9 mg, 273 μmol	25.2 mg, 150 μmol	D	94.9	0.0	0.0	0.7	0.8	0.0	0.0	0.0	96.4	98.0	1.6
MS-365 ^a	Vitamin B12 (14.1 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	Fe(OTf) ₃ (13.1 mg, 26.0 μmol, 0.10 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	17.9 mg, 106 μmol	D	95.9	0.0	0.4	0.9	1.5	0.0	0.0	0.2	98.9	99.7	0.8
MS-394 ^a	Co(OAc) ₂ (2.6 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	-	43.8 mg, 260 μmol	19.7 mg, 117 μmol	D	98.2	0.1	0.0	0.8	1.6	0.0	0.0	0.0	100.7	100.8	0.1
TM42	Co(OAc) ₂ (2.6 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	TPP (6.4 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.), CSA (6.0 mg, 25.8 μmol, 0.10 Äq.)	44.7 mg, 266 μmol	22.5 mg, 134 μmol	D	77.0	0.0	18.3	0.9	1.2	0.0	0.0	0.2	97.6	98.1	0.5
MS-372 ^a	Co(OAc) ₂ (2.6 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	TPP (6.4 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.), CSA (6.1 mg, 26.2 μmol, 0.10 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	19.5 mg, 116 μmol	D	58.8	0.2	37.3	0.8	1.4	0.0	0.0	0.6	99.1	99.9	0.8
MS-434 ^a	Co(OAc) ₂ (2.6 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	TPP (6.4 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.), CSA (15.1 mg, 65.0 μmol, 0.25 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	18.1 mg, 108 μmol	D	0.0	0.7	89.6	1.1	1.6	0.0	0.0	2.2	95.2	97.1	1.9
TM44 ^a	Co(II)-salen (120) (3.4 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	-	44.3 mg, 263 μmol	25.2 mg, 150 μmol	D	98.6	0.0	0.0	0.8	0.6	0.0	0.0	0.0	100.0	101.1	1.1
TM46 ^a	Co(II)-salicyliden (121) (3.1 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	-	44.0 mg, 261 μmol	26.5 mg, 158 μmol	D	98.4	0.0	0.0	0.8	1.0	0.0	0.0	0.0	100.2	100.8	0.6
MS-428 ^a	[(C ₄ Me ₄)Co(C ₆ H ₆)]BF ₄ (3.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	-	43.7 mg, 260 μmol	18.0 mg, 107 μmol	B	90.4	0.3	0.0	0.1	1.6	0.6	0.2	0.0	93.2	100.5	7.3
MS-429 ^a	[(C ₄ Me ₄)Co(C ₆ H ₆)]BF ₄ (3.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	dppm (4.0 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	18.2 mg, 108 μmol	B	90.5	0.3	0.0	0.5	0.4	0.6	0.0	0.0	92.3	101.1	8.8
MS-430 ^a	[(C ₄ Me ₄)Co(C ₆ H ₆)]BF ₄ (3.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	ISIPHOS (4.9 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	20.4 mg, 121 μmol	B	78.9	0.3	0.0	0.4	1.2	0.4	0.0	0.0	81.2	100.1	18.9
TM22	[Rh(COD)Cl] ₂ (2.6 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	-	43.9 mg, 261 μmol	20.6 mg, 123 μmol	B	55.1	5.8	1.4	0.0	2.6	4.3	3.5	0.0	72.7	100.0	27.3
TM23	[Rh(COD)Cl] ₂ (2.6 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	-	44.9 mg, 267 μmol	23.0 mg, 137 μmol	D	41.4	1.3	1.9	0.0	2.0	1.3	0.0	1.2	49.1	76.5	27.4
TM24	[Rh(COD)Cl] ₂ (2.6 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	ISIPHOS (2.4 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	45.5 mg, 270 μmol	25.5 mg, 152 μmol	D	25.9	0.3	0.0	0.0	0.9	2.5	0.0	0.0	29.6	73.8	44.2
TM25	[Rh(COD)Cl] ₂ (2.6 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	dppm (2.0 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	45.1 mg, 268 μmol	25.1 mg, 149 μmol	D	56.8	0.1	1.9	0.0	1.0	0.9	0.0	0.2	60.9	81.0	20.1
TM48	RhCl ₃ (PPP) (3.9 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	45.1 mg, 268 μmol	25.2 mg, 150 μmol	D	61.1	1.0	8.1	0.0	1.2	1.4	0.0	0.6	73.4	87.7	14.3

Tabelle 5.25: Katalyseversuche mit Übergangsmetallverbindungen der Elemente Cobalt, Rhodium und Iridium (Fortsetzung).

Exp-Nr.	Komplex	Ligand, Additive	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 ^a [%]	21/25 [%]	58 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
MS-364-C	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	43.9 mg, 261 μmol	19.8 mg, 118 μmol	A	0.0	5.8	44.0	0.0	17.2	3.5	1.8	0.3	72.6	97.7	25.1
MS-364-A	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	43.8 mg, 260 μmol	24.3 mg, 145 μmol	B	2.6	7.1	41.7	0.0	18.1	3.8	1.9	0.0	75.3	96.3	21.0
MS-364-D	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	43.8 mg, 260 μmol	24.3 mg, 145 μmol	C	27.1	3.6	16.6	0.0	7.6	6.4	2.7	0.3	64.3	93.2	28.9
MS-364-B	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	-	43.9 mg, 261 μmol	25.9 mg, 154 μmol	D	0.0	1.7	44.3	0.0	10.8	4.0	2.1	2.9	65.8	95.4	29.6
TM30	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	dppm (2.0 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	44.5 mg, 264 μmol	21.2 mg, 126 μmol	D	1.5	2.5	38.2	0.0	9.9	4.8	1.9	2.5	61.3	89.6	28.3
MS-377	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	dppm (4.0 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	17.5 mg, 104 μmol	D	26.2	1.6	7.6	0.0	4.8	4.0	4.7	1.6	50.5	87.4	36.9
MS-378	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	dppe (4.2 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	18.1 mg, 108 μmol	D	34.0	2.1	3.1	0.0	3.5	3.0	5.0	1.1	51.8	93.0	41.2
TM29	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	ISIPHOS (2.4 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	44.6 mg, 265 μmol	25.2 mg, 150 μmol	D	1.6	2.9	22.8	0.0	7.6	6.5	2.3	2.6	46.3	89.5	43.2
MS-376	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	TAMPYPHOS (7.0 mg, 21.0 μmol, 0.08 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	17.6 mg, 105 μmol	D	9.9	0.7	2.4	0.0	2.9	7.3	6.0	0.2	29.4	83.4	54.0
MS-379	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	DPEPhos (5.6 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	43.5 mg, 258 μmol	21.0 mg, 125 μmol	D	37.9	1.2	7.4	0.0	2.7	2.8	3.2	0.5	55.7	90.2	34.5
MS-383	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	P(<i>n</i> -Bu) ₃ (4.1 mg, 20.4 μmol, 0.08 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	18.7 mg, 111 μmol	D	0.0	2.5	0.0	0.0	17.2	13.9	13.3	0.6	47.5	95.6	48.1
MS-384	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	PPh ₃ (5.5 mg, 21.0 μmol, 0.08 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	20.0 mg, 119 μmol	D	20.0	0.6	3.0	0.0	2.7	7.7	3.8	0.2	38.0	81.6	43.6
MS-380	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	P(O <i>i</i> -Pr) ₃ (4.3 mg, 20.7 μmol, 0.08 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	17.5 mg, 104 μmol	D	0.0	2.8	32.0	0.0	5.8	0.5	13.0	6.5	60.6	94.8	34.2
TM55	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	P(O <i>i</i> -Pr) ₃ (1.1 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.), AgOTf (1.3 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	44.7 mg, 266 μmol	19.9 mg, 118 μmol	D	0.0	1.7	38.5	0.0	9.2	1.5	5.8	4.3	61.0	94.5	33.5
MS-385	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	Ph-PyBox (3.9 mg, 10.6 μmol, 0.04 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	18.5 mg, 110 μmol	D	38.1	1.7	6.4	0.0	2.8	4.8	2.3	0.5	56.6	92.8	36.2
MS-381	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	Bipyridin (1.6 mg, 10.2 μmol, 0.04 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	17.4 mg, 104 μmol	D	0.0	1.6	21.8	0.0	37.2	5.1	2.0	1.7	69.4	92.7	23.3
MS-382	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	(CF ₃) ₂ -Bipy (3.0 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	17.1 mg, 102 μmol	D	1.6	1.7	23.0	0.0	22.3	12.2	5.2	2.5	68.5	96.9	28.4
TM56	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	(CF ₃) ₂ -Bipy (1.5 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.), AgOTf (1.3 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	44.9 mg, 267 μmol	24.5 mg, 146 μmol	D	0.0	1.5	48.9	0.0	12.7	4.6	2.1	3.3	73.1	106.4	33.3

Tabelle 5.26: Katalyseversuche mit Übergangsmetallverbindungen der Elemente Cobalt, Rhodium und Iridium (Fortsetzung).

Exp-Nr.	Komplex	Ligand, Additive	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 ^a [%]	21/25 [%]	58 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
MS-391	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	PivOH (2.7 mg, 26.4 μmol, 0.10 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	18.4 mg, 109 μmol	D	0.0	1.8	44.8	0.0	32.3	4.0	2.3	2.9	88.1	96.2	8.1
MS-388	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	TFA (3.0 mg, 26.1 μmol, 0.10 Äq.)	43.4 mg, 258 μmol	19.1 mg, 114 μmol	D	0.0	1.0	46.9	0.0	11.4	3.7	2.4	3.4	68.8	96.5	27.7
MS-387	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.5 mg, 258 μmol	18.9 mg, 112 μmol	D	0.0	0.8	52.0	0.0	12.7	3.1	2.2	3.0	73.8	97.4	23.6
MS-393	[Ir(COD)Cl] ₂ (7.0 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	18.4 mg, 109 μmol	D	0.0	1.6	35.7	0.0	14.4	3.5	4.3	4.7	64.2	96.1	31.9
MS-392	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	TPP (6.4 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.), CSA (6.1 mg, 26.2 μmol, 0.10 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	21.9 mg, 130 μmol	D	0.0	1.0	53.2	0.0	15.2	3.2	2.0	2.9	77.5	95.4	17.9
MS-427 ^b	[Ir(COD)Cl] ₂ (3.5 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	18.9 mg, 112 μmol	D	30.8	0.6	26.4	0.0	2.9	2.1	1.1	1.7	65.6	91.3	25.7
MS-390	-	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	19.2 mg, 114 μmol	D	98.2	0.0	0.4	0.9	0.4	0.0	0.0	0.1	100.0	100.5	0.5
MS-368-C	[Ir(COD)(OMe)] ₂ (3.5 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	23.3 mg, 139 μmol	A	18.7	1.7	16.3	0.0	6.5	6.8	3.8	0.0	53.8	90.9	37.1
MS-368-A	[Ir(COD)(OMe)] ₂ (3.5 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	19.4 mg, 115 μmol	B	28.7	1.9	13.8	0.0	5.0	6.6	3.6	0.0	59.6	88.4	28.8
MS-368-D	[Ir(COD)(OMe)] ₂ (3.5 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	19.0 mg, 113 μmol	C	26.9	1.8	6.7	0.0	3.1	6.7	3.6	0.0	48.8	86.4	37.6
MS-368-B	[Ir(COD)(OMe)] ₂ (3.5 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.9 mg, 261 μmol	17.2 mg, 102 μmol	D	8.1	0.5	30.5	0.0	6.8	5.9	3.2	1.4	56.4	86.6	30.2

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (29) bestimmt. ^aReaktion wurde nicht unter Argonatmosphäre sondern an Luft durchgeführt. ^bReaktion wurde im Metallblock geheizt: 60 °C, 15 h.

Tabelle 5.27: Katalyseversuche mit Übergangsmetallverbindungen der Elemente Palladium und Platin.

Exp-Nr.	Komplex	Ligand, Additive	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 ^a [%]	21/25 [%]	58 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
TM53	PdCl ₂ (COD) (1.5 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	-	44.6 mg, 265 μmol	22.3 mg, 133 μmol	D	30.6	0.2	3.1	0.0	0.5	1.5	0.6	0.1	36.6	99.8	63.2
MS-424	Pd(OAc) ₂ (2.3 mg, 10.2 μmol, 0.04 Äq.)	Men ₂ POH (6.8 mg, 20.8 μmol, 0.08 Äq.), CSA (4.8 mg, 20.7 μmol, 0.08 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	18.4 mg, 109 μmol	B	0.0	0.4	2.8	0.0	0.0	2.8	2.6	0.0	8.6	85.7	77.1
TM49	PtCl ₂ (1.4 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	-	44.9 mg, 267 μmol	22.0 mg, 131 μmol	D	41.8	0.6	18.5	0.0	1.8	2.1	0.3	0.8	65.9	94.4	28.5
TM50	(dppe)Pt(C ₆ F ₅) ₂ (4.8 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	CSA (6.0 mg, 25.8 μmol, 0.10 Äq.)	44.7 mg, 266 μmol	23.5 mg, 140 μmol	D	84.2	0.0	12.1	0.5	0.6	1.1	0.0	0.4	98.9	101.0	2.1
TM51	(BINAP)PtCl(C ₆ F ₅) (5.3 mg, 5.2 μmol, 0.02 Äq.)	AgOTf (1.3 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	43.8 mg, 260 μmol	23.7 mg, 141 μmol	D	62.6	0.3	18.5	0.6	1.0	1.0	0.3	0.3	84.6	98.0	13.4

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (29) bestimmt.

Tabelle 5.28: Katalyseversuche mit Übergangsmetallverbindungen der Elemente Kupfer und Gold.

Exp-Nr.	Komplex	Ligand, Additive	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 ^a [%]	21/25 [%]	58 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
TM35	[Cu(MeCN) ₄]PF ₆ (3.9 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	-	45.3 mg, 269 μmol	24.3 mg, 145 μmol	B	94.9	0.3	3.1	0.8	0.8	0.0	0.0	0.0	99.9	100.6	0.7
TM36	[Cu(MeCN) ₄]PF ₆ (3.9 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	-	44.4 mg, 264 μmol	23.1 mg, 137 μmol	D	75.4	0.4	15.8	0.9	2.1	0.0	0.0	0.4	95.0	97.5	2.5
TM39	Cu-Chlorophyllin (7.5 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	-	44.4 mg, 264 μmol	24.0 mg, 143 μmol	D	95.1	0.1	0.0	0.8	1.6	0.0	0.0	0.2	97.8	98.6	0.8
TM45	Cu(II)-salen (141) (3.4 mg, 10.2 μmol, 0.04 Äq.)	-	44.2 mg, 263 μmol	26.4 mg, 157 μmol	D	97.5	0.1	0.5	0.8	0.7	0.0	0.0	0.0	99.6	99.6	0.0
TM40	Cu(OAc) ₂ (1.9 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	-	44.4 mg, 264 μmol	20.9 mg, 124 μmol	D	88.8	0.1	9.6	0.9	1.0	0.0	0.0	0.3	100.7	100.6	-0.1
MS-371	Cu ₂ O (1.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	Bipyridin (4.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.9 mg, 261 μmol	18.5 mg, 110 μmol	D	97.6	0.1	0.0	0.8	1.4	0.0	0.0	0.0	99.9	99.9	0.0
TM38	Cu ₂ O (1.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	CSA (2.4 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	46.5 mg, 276 μmol	21.5 mg, 128 μmol	D	65.4	0.5	28.1	0.3	1.4	0.0	0.0	0.7	96.4	97.8	1.4
TM37	Cu ₂ O (1.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	CSA (2.4 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	46.6 mg, 277 μmol	21.2 mg, 126 μmol	B	91.2	0.2	4.1	0.7	1.8	0.0	0.0	0.0	98.0	99.6	1.6
MS-415	Cu ₂ O (1.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	CSA (3.0 mg, 12.9 μmol, 0.05 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	17.9 mg, 106 μmol	D	65.3	0.5	30.8	0.8	2.3	0.0	0.0	1.0	100.7	100.5	-0.2
MS-414	Cu ₂ O (1.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	20.1 mg, 120 μmol	D	26.8	0.8	65.7	0.9	2.5	0.0	0.0	2.2	98.9	98.9	0.0
MS-369	Cu ₂ O (1.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	Picolinsäure (3.2 mg, 26.0 μmol, 0.10 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	18.2 mg, 108 μmol	D	95.9	0.3	1.5	0.9	2.2	0.0	0.0	0.2	101.0	100.9	-0.1
MS-370	Cu ₂ O (1.5 mg, 10.5 μmol, 0.04 Äq.)	Nicotinsäure (3.2 mg, 26.0 μmol, 0.10 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	18.1 mg, 108 μmol	D	92.3	0.2	5.3	0.8	1.6	0.0	0.0	0.2	100.4	100.0	-0.4
MS-397	Cu ₂ O (3.7 mg, 25.9 μmol, 0.10 Äq.)	CSA (6.1 mg, 26.3 μmol, 0.10 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	22.0 mg, 131 μmol	D	37.3	0.8	53.8	0.8	1.5	0.0	0.0	1.5	95.7	96.9	1.2
MS-398	Cu ₂ O (3.7 mg, 25.9 μmol, 0.10 Äq.)	CSA (15.1 mg, 65.0 μmol, 0.25 Äq.)	43.7 mg, 260 μmol	18.2 mg, 108 μmol	D	0.0	1.2	85.4	0.8	1.6	0.5	0.2	2.9	92.6	97.9	5.3

Tabelle 5.29: Katalyseversuche mit Übergangsmetallverbindungen der Elemente Kupfer und Gold (Fortsetzung).

Exp-Nr.	Komplex	Ligand, Additive	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	35 [%]	20 ^a [%]	21/25 [%]	58 [%]	24/83/82 [%]	Σ [%]	RCH ₂ OH [%]	Δ [%]
TM15	AuCl(<i>t</i> -Bu-ALPYPHOS) (2.9 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	-	43.4 mg, 258 μmol	20.9 mg, 124 μmol	D	46.6	0.4	39.3	0.7	1.4	0.0	0.0	0.4	88.8	88.6	-0.2
TM16	AuCl(<i>t</i> -Bu-ALPYPHOS) (2.9 mg, 5.3 μmol, 0.02 Äq.)	AgOTf (1.3 mg, 5.1 μmol, 0.02 Äq.)	44.6 mg, 265 μmol	20.8 mg, 124 μmol	D	0.0	0.6	91.6	0.7	1.2	0.0	0.0	1.0	95.1	96.1	1.0
MS-426	AuCl(THT) (3.3 mg, 10.3 μmol, 0.04 Äq.)	Men ₂ POH (3.4 mg, 10.4 μmol, 0.04 Äq.)	43.6 mg, 259 μmol	20.6 mg, 123 μmol	D	57.0	0.2	39.5	0.8	n.d. ^a	0.0	0.0	0.9	98.4	99.7	1.3

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (29) bestimmt. ^aSignal überlagert. Keine Quantifizierung möglich.

5.3.3 Präparative Hydratisierungen terminaler Alkine

5.3.3.1 Iridiumkatalysierte Hydratisierungen

Hydratisierung von 1-Octin

In ein 10 mL Mikrowellenvial mit Magnetrührstab wurden an Luft $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (**125**, 40.9 mg, 60.7 μmol , 0.02 Äq.) gegeben und das Gefäß dreimal abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argon-Gegenstrom wurden entgastes Wasser (1.0 mL, 55.5 mmol, 18.2 Äq.), entgastes Methanol (4.0 mL) sowie 1-Octin (**99**, 450 μL , 336 mg, 3.05 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Das Vial wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 min auf 160 °C erhitzt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit 10 mL Diethylether verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und das Mikrowellengefäß mit Diethylether (2 \times 5 mL) gespült. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 \times 15 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (1 \times 10 mL) gewaschen, die Wasserphase mit Diethylether (1 \times 10 mL) gegenextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan (100 μL , 159 mg, 947 μmol) als internem qNMR-Standard versetzt, ein Aliquot (0.1 mL) entnommen, in ein NMR-Röhrchen mit 0.5 mL CDCl_3 überführt und mittels qNMR analysiert.

Tabelle 5.30: Ergebnis der qNMR-Analyse des Reaktionsgemischs.

Edukt [%]	Aldehyd [%]	Keton [%]	Alkane [%]	Alkene [%]	Acetal [%]	Trihexyl- benzole [%]	Aldol- produkte [%]	Σ [%]	RCH_3 [%]
0.0	0.6	42.3	-	2.2	2.5	2.9	1.0	58.3	90.5

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,1,2,2-Tetrachlorethan bestimmt.

Nach Vereinigung mit der NMR-Probe wurde das Rohprodukt nach Entfernung des Lösungsmittels im Kugelrohrföfen bei 35 mbar (max. 120 °C) fraktioniert destilliert. An den Destillationskolben wurde ein Kolben ohne Kühlung (Fraktion 2) und ein Kolben, der mit einem Eis/Kochsalz-Kältebad gekühlt wurde (Fraktion 1), montiert. Als keine Substanz mehr überging wurden die Vorlagen gewechselt und bei 0.6 mbar

(max. 140 °C) noch geringe Mengen überdestilliert. Alle Fraktionen einschließlich des Destillationsrückstands wurden NMR-spektroskopisch untersucht.

Fraktion 1: 274 mg; Methylketon, geringe Mengen Acetal, Aldehyd und Alken. Außerdem Tetrachlorethan und Cyclooctadien.

Fraktion 2: 86.7 mg; Annähernd identisch mit Fraktion 1, jedoch mehr Acetal.

Fraktion 3: 19.2 mg; Geringe Mengen Aldolkondensationsprodukte, vermutlich vorwiegend dimere Verbindungen.

Rückstand: 151 mg; Cyclotrimerisierungsprodukte des Alkins, dazu sehr breite Signale, die für Polymer sprechen.

NMR-Analyse des Rückstands:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, MS-373-Rueck): Poly-1-octin,^{137,186} δ 0.73–1.04 (m, CH₃), 1.07–1.75 (m, CH₂), 1.86–2.72 (m, CH₂), 4.94–6.45 (m, C=CH); 1,3,5-Trihexylbenzol,¹³⁸ δ 6.80 (s, 3H, H_{aryl}); 1,2,4-Trihexylbenzol,¹⁸⁷ δ 6.91–6.97 (m, 2H, H_{aryl}), 7.04 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H_{aryl}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃, MS-373-C-cryo): Poly-1-octin,^{137,186} δ 14.1 (b, CH₃), 22.7 (b, CH₂), 29.3 (b, CH₂), 31.8 (b, CH₂), 126.5–127.5 (C=CH), 138.7–139.3 (C=CH); 1,3,5- und 1,2,4-Trihexylbenzol,^{138,187} δ 14.2, 22.8, 29.3, 29.6, 31.5, 31.7, 31.7, 31.9, 32.5, 32.9, 35.7, 36.1, 125.8, 125.9, 129.0, 129.3, 137.8, 140.2, 140.4, 142.8. ppm.

Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol

In ein 10 mL Mikrowellenvial mit Magnetrührstab wurden an Luft [Ir(COD)Cl]₂ (**125**, 14.0 mg, 20.8 μmol, 0.02 Äq.) und Camphersulfonsäure (**100**, 24.2 mg, 104 μmol, 0.10 Äq.) gegeben und das Gefäß dreimal abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argon-Gegenstrom wurden entgastes Wasser (1.0 mL, 55.5 mmol, 52.9 Äq.), entgastes Methanol (4.0 mL) sowie 10-Undecin-1-ol (**15**, 200 μL, 176 mg, 1.05 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Das Vial wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 min auf 160 °C erhitzt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und das Mikrowellengefäß mit Diethylether (4 × 5 mL) gespült. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 × 15 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (1 × 10 mL) gewaschen, die Wasserphase mit Diethylether (1 × 10 mL) gegenextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 1,3-Dinitrobenzol

(**29**, 41.2 mg, 245 μmol) als internem qNMR-Standard versetzt und in CDCl_3 (0.7 mL) gelöst. Nach gründlicher Durchmischung wurde ein Aliquot (0.2 mL) entnommen, in ein NMR-Röhrchen mit 0.3 mL CDCl_3 überführt und mittels qNMR analysiert.

Tabelle 5.31: Ergebnis der qNMR-Analyse des Reaktionsgemischs.

Edukt [%]	Aldehyd [%]	Keton [%]	Allen [%]	Alkanole [%]	term. Alkene [%]	int. Alkene [%]	Acetal [%]	Σ [%]	Recovery CH_2OH [%]
0.0	0.7	56.9	0.0	9.1	2.3	2.1	2.3	73.4	98.9

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt.

Die NMR-Probe wurde mit dem restlichen Rohprodukt vereint, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (EtOAc–Hexan 1:5 \rightarrow 1:2) gereinigt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 104 mg (54%) 11-Hydroxyundecan-2-on (**19**) als farbloser Feststoff erhalten.

Bekannte Substanz. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur¹¹ überein.
CAS-Nr.: 35345-72-3

R_f = 0.40 (EtOAc–*n*-Hexan 1:1, Mostain).

Smp.: 42.1–42.3.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , MS-433-CC-*evac*): δ = 1.24–1.46 (m, 11H, $5 \times \text{CH}_2$, OH), 1.52–1.61 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.13 (s, 3H, CH_3), 2.42 (t, J = 7.5 Hz, 2H, COCH_2), 3.64 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2OH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , MS-433-CC-*evac*): δ = 24.0, 25.8, 29.3, 29.4, 29.5, 29.5, 30.0, 32.9, 43.9, 63.2, 209.5 ppm.

Hydratisierung von 4-*tert*-Butylphenylacetylen

In ein 10 mL Mikrowellenvial mit Magnetrührstab wurden an Luft $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (**125**, 14.9 mg, 22.2 μmol , 0.02 Äq.) und Camphersulfonsäure (**100**, 25.7 mg, 111 μmol , 0.10 Äq.) gegeben und das Gefäß dreimal abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argon-Gegenstrom wurden entgastes Wasser (1.0 mL, 55.5 mmol, 49.9 Äq.) und entgastes Methanol (4.0 mL) sowie 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**146**, 200 μL , 176 mg, 1.11 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Das Vial wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 min auf 160 °C erhitzt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und das Mikrowellengefäß mit Diethylether (4×5 mL) gespült. Die organische Phase wurde mit Wasser (3×15 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (1×10 mL) gewaschen, die Wasserphase mit Diethylether (1×10 mL) gegenextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 1,3-Dinitrobenzol (**29**, 41.1 mg, 245 μ mol) als internem qNMR-Standard versetzt und in CDCl_3 (0.7 mL) gelöst. Nach gründlicher Durchmischung wurde ein Aliquot (0.2 mL) entnommen, in ein NMR-Röhrchen mit 0.3 mL CDCl_3 überführt und mittels qNMR analysiert.

Tabelle 5.32: Ergebnis der qNMR-Analyse des Reaktionsgemischs.

Edukt [%]	Aldehyd [%]	Keton [%]	Acetal [%]	Σ [%]
0.0	0.3	38.0	1.0	39.3 ^a

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt. ^aEin sehr breites Signal im ¹H NMR-Spektrum zwischen 6.5 und 7.5 ppm deutet auf die Bildung polymerer Verbindungen.

Die NMR-Probe wurde mit dem restlichen Rohprodukt vereint und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (EtOAc–Hexan 1:50 \rightarrow 1:20) ergab 92.6 mg eines braunen Öls. Das Öl wurde im Kugelrohrföfen im Vakuum (0.7 mbar, max. 75 °C) destilliert, wodurch 4-*tert*-Butylacetophenon (**147**) in Form eines farblosen Öls (68.9 mg, 35%) erhalten wurde.

Bekannte Substanz. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur¹⁸⁸ überein.
CAS-Nr.: 943-27-1

$R_f = 0.63$ (EtOAc–*n*-Hexan 1:5, UV).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , MS-438-CC-dest): $\delta = 1.34$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.58 (s, 3H, COCH_3), 7.43–7.52 (m, 2H, Ar-H), 7.86–7.94 (m, 2H, Ar-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl_3 , MS-438-CC-dest): $\delta = 26.7, 31.2, 35.2, 125.6, 128.4, 134.8, 157.0, 198.0$ ppm.

5.3.3.2 Cobaltkatalysierte Hydratisierungen

Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol

In ein 10 mL Mikrowellenvial mit Magnetrührstab wurden an Luft $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (**119**, 10.4 mg, 41.8 μmol , 0.04 Äq.), Tetraphenylporphyrin (**96**, 25.6 mg, 41.6 μmol , 0.04 Äq.) und Camphersulfonsäure (**100**, 60.5 mg, 260 μmol , 0.25 Äq.) gegeben. Es wurden Wasser (1.0 mL, 55.5 mmol, 52.9 Äq.) und Methanol (4.0 mL) sowie 10-Undecin-1-ol (**15**, 200 μL , 175 mg, 1.04 mmol, 1.00 Äq.) zugefügt, das Vial verschlossen und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 min auf 160 °C erhitzt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und das Mikrowellengefäß mit Diethylether (4 \times 5 mL) gespült. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 \times 15 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (1 \times 10 mL) gewaschen, die Wasserphase mit Diethylether (1 \times 10 mL) gegenextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in CDCl_3 (0.7 mL) gelöst, gründlich homogenisiert, ein Aliquot (0.2 mL) entnommen, in ein NMR-Röhrchen mit 0.3 mL CDCl_3 überführt und ^1H NMR-spektroskopisch analysiert.

Tabelle 5.33: Ergebnis der ^1H NMR-spektroskopischen Analyse des Reaktionsgemischs.

Edukt [%]	Aldehyd [%]	Keton [%]	Allen [%]	Alkanole [%]	term. Alkene [%]	int. Alkene [%]	Acetal [%]	Σ [%]	Recovery CH_2OH [%] ^a
9.4	0.3	83.2	0.7	0.0	0.2	0.0	0.8	94.6	100.0

^aDie Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% bezogen auf alle $\text{CH}_2\text{OH} = 100\%$ (δ_{H} 3.60) angegeben.

Die NMR-Probe wurde mit dem restlichen Rohprodukt vereint, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Abtrennung des Katalysators im Kugelrohr im Vakuum (0.6 mbar, max. 120 °C) destilliert, was 180 mg eines farblosen Feststoffs ergab. Das Destillat wurde säulenchromatographisch (EtOAc–Hexan 1:10 \rightarrow 1:4) gereinigt und das Methylketon **19** in einer Ausbeute von 82% (160 mg) erhalten.

Die analytischen Daten des isolierten Reaktionsprodukts stimmen mit den in Abschnitt 5.3.3.1 angegebenen Daten überein.

Hydratisierung von 4-*tert*-Butylphenylacetylen

In ein 10 mL Mikrowellenvial mit Magnetrührstab wurden an Luft $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (**119**, 11.0 mg, 44.2 μmol , 0.04 Äq.), Tetraphenylporphyrin (**96**, 27.3 mg, 44.4 μmol , 0.04 Äq.) und Camphersulfonsäure (**100**, 64.4 mg, 277 μmol , 0.25 Äq.) gegeben. Es wurden Wasser (1.0 mL, 55.5 mmol, 49.8 Äq.), Methanol (4.0 mL) sowie 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**146**, 200 μL , 176 mg, 1.11 mmol, 1.00 Äq.) zugefügt, das Vial verschlossen und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 min auf 160 °C erhitzt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und das Mikrowellengefäß mit Diethylether (4 \times 5 mL) gespült. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 \times 15 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (1 \times 15 mL) gewaschen, die Wasserphase mit Diethylether (1 \times 10 mL) gegenextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach Zugabe von 1,3-Dinitrobenzol (40.2 mg, 239 μmol) wurde der Rückstand in CDCl_3 (0.7 mL) gelöst und gründlich homogenisiert. Es wurde ein Aliquot (0.2 mL) entnommen, in ein NMR-Röhrchen mit 0.3 mL CDCl_3 überführt und ^1H NMR-spektroskopisch analysiert.

Tabelle 5.34: Ergebnis der qNMR-Analyse des Reaktionsgemischs.

Edukt [%]	Aldehyd [%]	Keton [%]	Acetal [%]	Σ [%]
0.0	0.0	98.4	0.0	98.4

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt.

Die NMR-Probe wurde mit dem restlichen Rohprodukt vereint, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Abtrennung des Katalysators im Kugelrohr im Vakuum (0.7 mbar, max. 90 °C) destilliert, was 221 mg eines farblosen Öls ergab. Das Destillat wurde säulenchromatographisch (EtOAc–Hexan 1:20) gereinigt und 4-*tert*-Butylacetophenon **147** in einer Ausbeute von 95% (187 mg) erhalten.

Die analytischen Daten des isolierten Reaktionsprodukts stimmen mit den in Abschnitt 5.3.3.1 angegebenen Daten überein.

5.3.3.3 Kupferkatalysierte Hydratisierungen

Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol

In ein 10 mL Mikrowellenvial mit Magnetrührstab wurden an Luft Cu_2O (**161**, 14.9 mg, 104 μmol , 0.10 Äq. $\hat{=}$ 20 mol% Cu) und Camphersulfonsäure (**100**, 60.4 mg, 260 μmol , 0.25 Äq.) gegeben. Es wurden Wasser (1.0 mL, 55.5 mmol, 53.1 Äq.) und Methanol (4.0 mL) sowie 10-Undecin-1-ol (**15**, 200 μL , 176 mg, 1.05 mmol, 1.00 Äq.) zugefügt, das Vial verschlossen und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 min auf 160 °C erhitzt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und das Mikrowellengefäß mit Diethylether (4×5 mL) gespült. Die organische Phase wurde mit Wasser (3×15 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (1×15 mL) gewaschen, die Wasserphase mit Diethylether (1×10 mL) gegenextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (EtOAc–Hexan 1:10 \rightarrow 1:4) gereinigt und 11-Hydroxyundecan-2-on (**19**) nach Trocknung im Vakuum in einer Ausbeute von 85% (166 mg) erhalten.

Die analytischen Daten des isolierten Reaktionsprodukts stimmen mit den in Abschnitt 5.3.3.1 angegebenen Daten überein.

Hydratisierung von 4-tert-Butylphenylacetylen

In ein 10 mL Mikrowellenvial mit Magnetrührstab wurden an Luft Cu_2O (**161**, 15.9 mg, 111 μmol , 0.10 Äq. $\hat{=}$ 20 mol% Cu) und Camphersulfonsäure (**100**, 64.4 mg, 277 μmol , 0.25 Äq.) gegeben. Es wurden Wasser (1.0 mL, 55.5 mmol, 49.8 Äq.), Methanol (4.0 mL) sowie 4-tert-Butylphenylacetylen (**146**, 200 μL , 176 mg, 1.11 mmol, 1.00 Äq.) zugefügt, das Vial verschlossen und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 min auf 160 °C erhitzt.

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und das Mikrowellengefäß mit Diethylether (4×5 mL) gespült. Die organische Phase wurde mit Wasser (3×15 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (1×15 mL) gewaschen, die Wasserphase mit Diethylether (1×10 mL) gegenextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach Zugabe von 1,3-Dinitrobenzol

(40.4 mg, 240 μmol) wurde der Rückstand in CDCl_3 (0.7 mL) gelöst und gründlich homogenisiert. Es wurde ein Aliquot (0.2 mL) entnommen, in ein NMR-Röhrchen mit 0.3 mL CDCl_3 überführt und ^1H NMR-spektroskopisch analysiert.

Tabelle 5.35: Ergebnis der qNMR-Analyse des Reaktionsgemischs.

Edukt [%]	Aldehyd [%]	Keton [%]	Acetal [%]	Σ [%]
0.8	1.8	83.8	5.7	92.1

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt.

Die NMR-Probe wurde mit dem restlichen Rohprodukt vereint und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die bei der Säulenchromatographie (EtOAc–Hexan 1:20) aufgefangene Fraktion (165 mg) enthielt neben und 4-*tert*-Butylacetophenon **147** als Verunreinigungen noch das Dimethylacetal von 4-*tert*-Butylphenylacetaldehyd (6 mol%) und den Aldehyd (1 mol%).

Das Produktgemisch wurde in 2 mL Methanol gelöst und unter Rühren zu einer frisch hergestellten Lösung* aus 2,4-Dinitrophenylhydrazin (0.5 g, 50 Gew.% H_2O), konzentrierter H_2SO_4 (2.5 mL), Wasser (3.3 mL) und Methanol (12 mL) gegeben. Der nach kurzer Zeit gebildete Niederschlag wurde über einen Glasfilter abfiltriert, mit Wasser und 5%-iger Bicarbonatlösung (je 2×10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.¹⁷⁸ Nach Umkristallisation des Feststoffs (337 mg) aus Ethylacetat wurden 286 mg (72%) des Dinitrophenylhydrazons von 4-*tert*-Butylacetophenon als mikrokristalliner orangegelber Feststoff erhalten.

Bekannte Substanz. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur¹⁹⁰ überein. Keine CAS-Nr. verfügbar.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , MS-435-DNPH-K1): $\delta = 1.36$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.46 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 7.46–7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.78–7.83 (m, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, Ar-H), 8.35 (ddd, $J = 9.6, 2.5, 0.6$ Hz, 1H, Ar-H), 9.16 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 11.36 (bs, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , MS-435-DNPH-K1): $\delta = 13.8, 31.3, 35.0, 116.9, 123.7, 125.8, 126.5, 129.7, 130.2, 134.6, 138.2, 145.2, 152.6, 153.8$ ppm.

* Herstellung der Dinitrophenylhydrazinlösung gemäß Ref.¹⁸⁹ unter Verwendung von Methanol anstelle von Ethanol.

5.3.4 Versuche zur Darstellung und Isolierung des *Diplocardia longa* Luciferins

Versuche zur Mikrowellen-assistierten Hydratisierung von *N*-Propargyl-3-methylbutanamid

Reaktionen unter Mikrowellenbedingungen wurden entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV-8 (vgl. Abschnitt 5.3.2) in Aceton–Wasser (2.0:0.5 mL) durchgeführt. Als Substrat wurde *N*-Propargyl-3-methylbutanamid (**77**, 69.6 mg, 0.50 mmol) verwendet.

Aufarbeitung zur Analyse: Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird nach Zugabe einer definierten Menge des qNMR-Standards 1,3-Dinitrobenzol (**29**) am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und in CDCl₃ (0.7 mL) gelöst. Die Lösung wird gründlich durchmischt, in ein NMR-Röhrchen überführt und mittels qNMR analysiert.

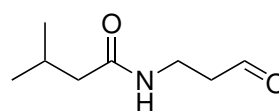
Tabelle 5.36: Versuche zur Mikrowellen-assistierten Hydratisierung von *N*-Propargyl-3-methylbutanamid (**77**) mit CpRuCl(PPh₃)₂ und ISIPHOS als Katalysator.

Nr.	CpRuCl(PPh ₃) ₂	ISIPHOS	I.S. (29)	Zeit	Aldehyd [%]	Alkin [%]	Σ [%]
1	7.3 mg, 10.1 μmol, 0.02 Äq.	4.7 mg, 10.1 μmol, 0.02 Äq.	38.4 mg, 228 μmol	15 min	40.8	50.9	91.7
2	14.5 mg, 20.0 μmol, 0.04 Äq.	9.3 mg, 20.0 μmol, 0.04 Äq.	40.9 mg, 243 μmol	15 min	63.0	27.5	90.5
3	14.5 mg, 20.0 μmol, 0.04 Äq.	9.3 mg, 20.0 μmol, 0.04 Äq.	38.9 mg, 231 μmol	3 × 15 min	66.0	17.2	83.2

Reaktionsbedingungen: Alkin: 0.50 mmol; Katalysator/Ligand: 2–4 mol%; Solvens: Aceton–Wasser (4:1); Mikrowelle: 1–3 × 15 min. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) bestimmt.

Versuche zur Hydratisierung mit konventionellen Heizmethoden

Es wurden CpRuCl(PPh₃)₂ (**2**, 14.5 mg, 20.0 μmol, 0.04 Äq.) und ISIPHOS (**7**, 9.3 mg, 20.0 μmol, 0.04 Äq.) in ein 10-mL-Schlenkrohr gegeben, das verschlossen und abwechselnd



dreimal evakuiert und mit Argon geflutet wurde. Nach Zugabe von jeweils entgasstem Aceton (2.0 mL) und Wasser (0.5 mL, 27.7 mmol, 55.4 Äq.) wurde die Suspension

für 30 min auf 65 °C erhitzt, wobei sich eine homogene Lösung bildete. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt, *N*-Propargyl-3-methylbutanamid (**77**, 69.6 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) im Argongegenstrom zugegeben und das verschlossene Reaktionsgefäß auf 70 °C erhitzt. Nach 15 Stunden wurde dünnschichtchromatographisch (EtOAc–Hexan 1:1) ein vollständiger Umsatz des Alkins **77** ($R_f = 0.47$, Mostain) festgestellt und die abgekühlte Reaktionslösung zur Trockene eingengt. Der Rückstand (103 mg) wurde säulenchromatographisch (EtOAc–Hexan 1:1 → 2:1) gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden 77.6 mg eines farblosen Öls erhalten, das mittels ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie analysiert wurde.

Die Spektren zeigten die Gegenwart von zwei Verbindungen im Verhältnis von ~75:25. Bei der Hauptkomponente handelte es sich um das Luciferin **78**, die Unterschusskomponente ist vermutlich die Carbonsäure als Oxidationsprodukt des Aldehyds.

Bekannte Substanz. Die NMR Daten des Luciferins stimmen mit den Daten in der Literatur¹⁰⁷ überein. **CAS-Nr.:** 58947-91-4.

Analytische Daten des Luciferins:

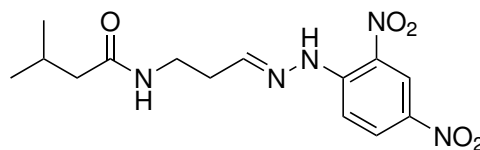
$R_f = 0.09$ (EtOAc–*n*-Hexan 1:1, Mostain).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , MS-410-CC): $\delta = 0.93$ (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.97–2.16 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{NH}$), 2.71–2.79 (m, 2H, CH_2CHO), 3.55 (q, $J = 6.0$ Hz, 2H, CH_2NH), 5.96 (bs, 1H, $(\text{C}=\text{O})\text{NH}$), 9.81 (t, $J = 0.8$ Hz, 1H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , MS-410-CC): $\delta = 22.5, 26.3, 32.9, 44.0, 46.1, 172.9, 201.7$ ppm.

Isolierung des Luciferins als 2,4-Dinitrophenylhydrazon

An Luft wurden $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**, 29.0 mg, 39.9 μmol , 0.02 Äq.) und ISIPHOS (**7**, 18.6 mg, 39.9 μmol , 0.02 Äq.) in ein 25 mL-Schlenkrohr gegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und



abwechselnd dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Frisch entgaste Lösungsmittel (Aceton: 8.0 mL; Wasser 2.0 mL, 111 mmol, 55.3 Äq.) wurden zugegeben und die Suspension in einem Metallblock für 30 min auf 65 °C erhitzt, wobei sich eine homogene Lösung bildete. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung wurde *N*-Propargyl-3-methylbutanamid (**77**, 279 mg, 2.01 mmol) im Argongegenstrom gegeben und das verschlossene Reaktionsgefäß auf 70 °C erhitzt. Nach 14 Stunden wur-

de das Reaktionsgemisch dünnschichtchromatographisch (EtOAc–Hexan 1:1) untersucht und ein vollständiger Umsatz des Alkins **77** ($R_f = 0.47$, Mostain) festgestellt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde zur Trockene eingengt, der Rückstand (361 mg) in CDCl_3 (1.0 mL) gelöst und mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan (50 μL , 79.2 mg, 472 μmol) als internem qNMR-Standard versetzt. Nach gründlicher Durchmischung wurde ein Aliquot (0.2 mL) der Lösung entnommen, in ein NMR-Röhrchen überführt, mit CDCl_3 (0.3 mL) verdünnt und ^1H NMR-spektroskopisch analysiert. Durch Integration des Aldehydsignals (δ_{H} 9.81) gegen den internen Standard (δ_{H} 6.00) konnte ein Produktanteil von 99.4 mol% im Rohgemisch festgestellt werden.

Die NMR-Probe wurde mit dem restlichen Rohprodukt vereint und zur Trockene eingengt. Der feste Rückstand wurde in Methanol (3 mL) gelöst und zu einer noch warmen, frisch hergestellten Lösung aus 50 Gew%-igem 2,4-Dinitrophenylhydrazin (1.0 g), konz. Schwefelsäure 5 mL, Wasser 6.5 mL und Methanol (25 mL) gegeben. Nach ca. fünf Minuten bildete sich ein intensiv gelber Niederschlag. Die Suspension wurde für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht zur Vervollständigung der Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt. Der Niederschlag wurde über einen Glasfilter abgetrennt, mit Wasser (2×20 mL) gewaschen und in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen. Die Lösung des Hydrazons wurde mit 5 %-iger Bicarbonatlösung (40 mL), Wasser (2×50 mL) und gesättigter Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 634 mg (94%) eines gelben Feststoffs erhalten.

Bekannte Substanz. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur¹⁰⁷ überein.
CAS-Nr.: 58966-78-2

Smp.: 175.7–177.1.

Das Dinitrophenylhydrazon lag als *E/Z*-Isomerengemisch (*E:Z* \approx 10:1) vor. Nachfolgend sind die NMR-Daten des *E*-Isomers angegeben.

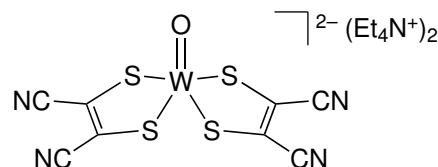
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , MS-413-DNPH-HC): $\delta = 0.93$ (d, $J = 6.3$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.00–2.18 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 2.67 (td, $J = 6.5, 4.9$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CHN}$), 3.62 (q, $J = 6.5$ Hz, 2H, CH_2NH), 5.66 (bs, 1H, $(\text{C}=\text{O})\text{NH}$), 7.56 (td, $J = 4.9, 0.8$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.90 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, Ar-*H*), 8.31 (ddd, $J = 9.6, 2.6, 0.8$ Hz, 1H, Ar-*H*), 9.12 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-*H*), 11.06 (bs, 1H, $\text{C}=\text{N}-\text{NH}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , MS-413-DNPH-HC): $\delta = 22.6, 26.3, 33.4, 36.2, 46.3, 116.5, 123.7, 129.2, 130.2, 138.2, 145.1, 159.5, 172.8$ ppm.

5.4 Synthesen aus Kapitel 3

5.4.1 $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$

Der Komplex wurde gemäß der Literaturvorschrift¹⁵⁸ aus Na_2WO_4 und $\text{Na}_2(\text{mnt})$ synthetisiert und das Rohprodukt bei -20°C aus Acetonitril-Diethylether (1:1) umkristallisiert. Der Produktkomplex wurde in Form dunkelvioletter, nadelförmiger Kristalle erhalten.



Bekannte Substanz. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur¹⁵⁸ überein. Keine CAS-Nr. verfügbar.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, (D_6) -DMSO, MS-02-K): $\delta = 1.15$ (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{^{14}\text{N},^1\text{H}} = 1.9$ Hz, 24H, CH_3 ; Et_4N^+), 3.19 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 16H, CH_2 ; Et_4N^+) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (91 MHz, (D_6) -DMSO, MS-02-K): $\delta = 7.0$ (CH_3 ; Et_4N^+), 51.4 (t, $^1J_{^{14}\text{N},^{13}\text{C}} = 3.0$ Hz, CH_2 ; Et_4N^+), 119.0 ($\text{C}\equiv\text{N}$, mnt), 140.4 ($\text{C}=\text{C}$, mnt) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2192$ (vs, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1481 (vs, $\text{C}=\text{C}$), 934 (vs, $\text{W}=\text{O}$).

5.4.2 Versuche zur Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol

5.4.2.1 Vorversuche mit Alkin kommerzieller Qualität

Mit 20 mol% $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$

Ein 10 mL Mikrowellen-Vial wurde mittels einer Kanüle mit Argon gespült, im Gegenstrom entgaste Lösungsmittel (Aceton: 2.0 mL; Wasser: 0.5 mL, 27.7 mmol, 267 Äq.) vorgelegt und $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**, 15.3 mg, 20.6 μmol , 0.20 Äq.) sowie 10-Undecin-1-ol (**15**, 20.0 μL , 104 μmol) zugefügt. Das Gefäß wurde verschlossen und in einem Mikrowellenreaktor 15 Minuten auf 160°C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in einen Rundkolben überführt, das Reaktionsgefäß mit Aceton (3×2 mL) nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der wässrige Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase zur Trockene eingengt und der Rückstand in CDCl_3 (2 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde nach Zugabe des internen Standards 1,1,2,2-Tetrachlorethan (10.0 μL , 95.3 μmol) gründlich durchmischt und eine Probe davon

mittels quantitativer ^1H NMR-Spektroskopie analysiert.

Kontrollexperiment ohne Wolframkomplex

Ein 10 mL Mikrowellen-Vial wurde mittels einer Kanüle mit Argon gespült, im Gegenstrom entgaste Lösungsmittel (Aceton: 2.0 mL; Wasser: 0.5 mL, 27.7 mmol, 267 Äq.) vorgelegt und 10-Undecin-1-ol (**15**, 20.0 μL , 104 μmol) zugefügt. Das Gefäß wurde verschlossen und in einem Mikrowellenreaktor 15 Minuten auf 160 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in einen Rundkolben überführt, das Reaktionsgefäß mit Aceton (3×2 mL) nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit Ethylacetat (~10 mL), Wasser (~5 mL) und festem Natriumchlorid versetzt, geschüttelt und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser (3×3 mL) gewaschen, zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in CDCl_3 (1 mL) aufgenommen. Nach Zugabe des internen Standards 1,1,2,2-Tetrachlorethan (10.0 μL , 95.3 μmol) wurde die Lösung gründlich durchmischt und eine Probe mittels quantitativer ^1H NMR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 5.37: Vorversuche zur wolframkatalysierten Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol. Zusammensetzung der Reaktionsgemische.

Exp.Nr.	Katalysator	Alkin [%]	Aldehyd [%]	Keton [%]	Alkanole [%]	Allenol [%]	Σ [%]
MS-55	20 mol%	96.8	0.7	n.d. ^a	n.d. ^a	n.d. ^a	97.5
MS-57	0 mol%	88.4	1.1	0.8	0.0	0.8	91.1

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,1,2,2-Tetrachlorethan bestimmt. ^aAufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses war keine verlässliche Detektion möglich.

5.4.2.2 Versuche mit destilliertem Alkin

Die Experimente wurden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-8** (Abschnitt 5.3.2, Seite 210) mit dem Wolfram(IV)-Komplex **151** (38.6 mg, 52.1 μmol , 0.20 Äq.) und 10-Undecin-1-ol (**15**, 50 μL , 0.26 mmol) als Substrat durchgeführt. Der interne Standard 1,3-Dinitrobenzol (**29**) nach beendeter Reaktion zum abgekühlten Reaktionsrohgemisch gegeben. Als Lösungsmittelgemische wurden Aceton-Wasser (A: 2.0 mL : 0.5 mL) und Acetonitril-Wasser (B: 2.0 mL : 1.0 mL) verwendet.

Tabelle 5.38: Experimente zur wolframkatalysierten Hydratisierung von 10-Undecin-1-ol.

Exp-Nr.	Substrat	I.S. (29)	Lsm.	15 [%]	16 [%]	19 [%]	20/84 [%]	35 [%]	Σ [%]
MS-416	43.6 mg, 259 μmol	19.5 mg, 116 μmol	A	97.8	0.1	0.0	1.4	0.7	100.0
MS-417 ^a	43.9 mg, 261 μmol	18.8 mg, 112 μmol	A	97.1	0.3	0.0	1.2	0.8	99.4
MS-419	43.7 mg, 260 μmol	18.3 mg, 109 μmol	B	97.1	0.2	0.0	1.5	0.5	99.3
MS-418 ^b	43.8 mg, 260 μmol	18.8 mg, 112 μmol	A	97.8	0.2	0.0	1.7	0.8	100.5

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist in mol% relativ zu eingesetztem Substrat angegeben und wurde mittels qNMR durch Integration gegen den internen Standard 1,3-Dinitrobenzol bestimmt. ^aKontrollexperiment ohne Wolframkomplex **151**. ^bReaktion wurde im Schlenkrohr bei 60 °C für 24 Stunden durchgeführt.

5.4.3 Versuche zur Acetylenhydratisierung

Versuchsaufbau:

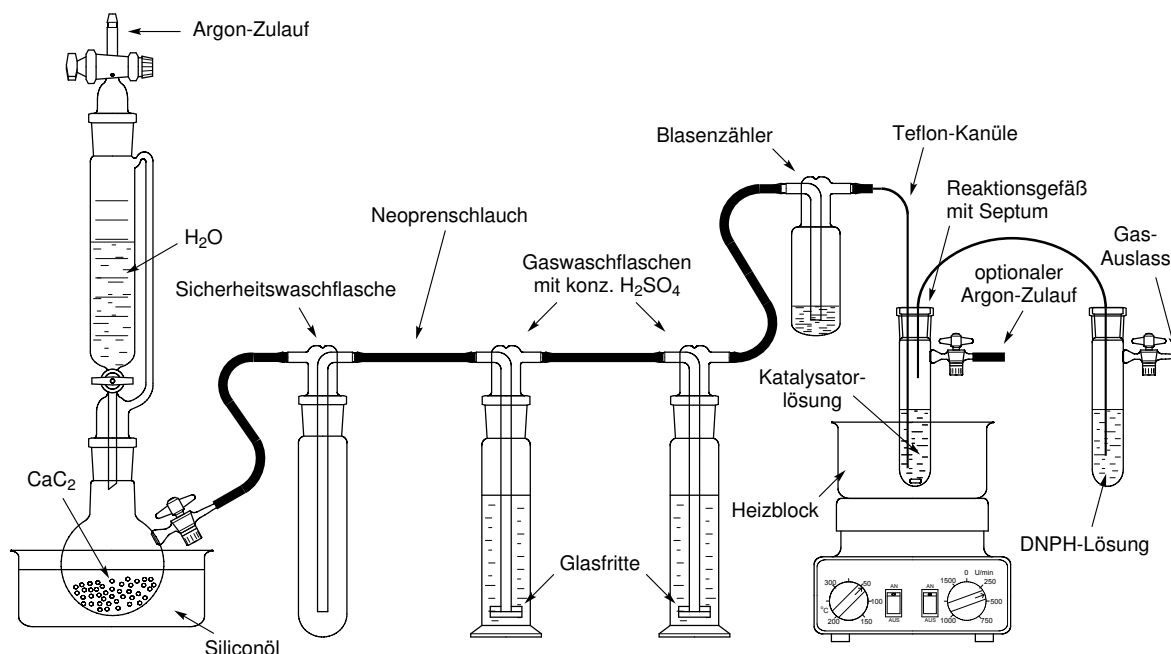


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur katalytischen Hydratisierung von Acetylen (64) aus Calciumcarbid unter dynamischen Bedingungen.

Ein Tropftrichter mit Argon-Zulauf wurde auf einen 250 mL Schlenkkolben mit Calciumcarbid (15–20 g, technische Qualität) aufgesetzt und ein Siliconölbad mit Raumtemperatur zur Abfuhr der Reaktionswärme unter den Kolben gestellt. Der Gasauslass des Kolbens wurde mit Neoprenschräuchen zunächst an eine leere Sicherheitswaschflasche, von dort an zwei Gaswaschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und an einen Blasenzähler mit Siliconöl angeschlossen. Der Auslass des Blasenzählers wurde mit einer Teflon-Kanüle (0,8 mm Innendurchmesser) verbunden, die durch ein Septum in das Reaktions-Schlenkgefäß (25 mL) mit der Katalysatorlösung geleitet wurde. Der Gasstrom wurde über eine weitere Teflon-Kanüle in ein zweites mit Septum versehenes Schlenkrohr durch eine wässrige, saure 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (65 mg DNPH in 15 mL 2 M HCl) geführt.

Nachdem entgastes Wasser im Tropftrichter und Calciumcarbid im Schlenkkolben vorgelegt waren, wurde die gesamte Apparatur mit Argon gespült. Entgastes Ace-

tonitril und entgastes Wasser wurden in das Reaktionsgefäß gegeben, das in einem Eisbad gekühlt und ca. 20 Minuten mit Argon gespült wurde. Nach Zufügen des Katalysators im Argon-Gegenstrom wurde die Acetylenentwicklung durch sehr vorsichtige, tropfenweise Wasserzugabe gestartet und der Argon-Zulauf verschlossen.

Versuch unter statischen Bedingungen:

Im Experiment unter statischen Bedingungen wurde kein Gefäß mit DNPH-Lösung angeschlossen. Der Wolframkomplex $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**, 100 mg, 135 μmol) wurde zu einem eisgekühlten Gemisch von Acetonitril (10 mL) und Wasser (10 mL) in das Reaktionsgefäß (250 mL Schlenkkolben) gegeben. Ein kontinuierlicher Acetylenstrom wurde für 30 Minuten in die homogene, violette Lösung eingeleitet. Der Acetylenfluss wurde gestoppt, das Gefäß verschlossen, aus dem Eisbad genommen und in einem Ölbad für 20 Stunden auf 35 °C erwärmt.

Eine Probe der Reaktionslösung (100 μL) wurde entnommen und in (D_6) -DMSO NMR-spektroskopisch analysiert. Das restliche Reaktionsgemisch wurde mit einer DNPH-Lösung (60 mg in 15 mL 2 M HCl aq.) versetzt, für 30 Minuten auf 50 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 10%-iger, wässriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Es bildete sich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlags, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Ein Aliquot des Filtrats (5 mL) wurde zur Trockene eingengt. Der Niederschlag und das Filtrat wurden in (D_6) -DMSO bzw. CDCl_3 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Analyse des Reaktionsgemischs:

^1H -NMR (500 MHz, (D_6) -DMSO): Acetylen, δ 2.68 (s, 2H); MeCN, δ 2.01 (s); H_2O , δ 3.74 (bs); Et_4N^+ , δ 1.14 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{^{14}\text{N},^1\text{H}} = 1.9$ Hz, 24H, CH_3), 3.15 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 16H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (76 MHz, (D_6) -DMSO): Acetylen, δ 75.1; MeCN, δ 1.5, 118.6; Et_4N^+ , δ 7.4, 52.0 (t, $^1J_{^{14}\text{N},^{13}\text{C}} = 3.1$ Hz).

NMR-Analyse des Niederschlags:

^1H -NMR (500 MHz, (D_6) -DMSO): MeCN, δ 2.07 (s); H_2O , δ 3.38 (bs); Et_4N^+ , δ 1.16 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{^{14}\text{N},^1\text{H}} = 1.9$ Hz, 24H, CH_3), 3.20 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 16H, CH_2).

NMR-Analyse des Filtrats:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): H_2O , δ 1.65 (bs); Et_4N^+ , δ 1.39 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{^{14}\text{N},^1\text{H}} = 1.8$ Hz, 24H, CH_3), 3.43 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 16H, CH_2); DNPH, δ 4.05 (bs, 2H, NH_2),

7.85 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, $H-6$), 8.30 (dd, $J = 9.6, 2.6$ Hz, 1H, $H-5$), 9.10 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, $H-3$), 9.48 (bs, 1H, NH).

Signale von Acetaldehyd, dessen Hydrat oder Dinitrophenylhydrazon wurden in keinem der Spektren detektiert.

Versuch unter dynamischen Bedingungen:

Der Wolframkomplex $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{WO}(\text{mnt})_2]$ (**151**, 100 mg, 135 μmol) wurde zu einem eisgekühlten Gemisch von Acetonitril (10 mL) und Wasser (10 mL) in das Reaktionsgefäß gegeben. Nach Start der Acetylenentwicklung wurde das Gefäß aus dem Eisbad genommen und in einem Metallblock auf 35 °C erwärmt. Ein kontinuierlicher Gasstrom wurde für vier Stunden durch die homogene, violette Lösung des Komplexes **151** in die DNPH-Lösung (60 mg in 15 mL 2 M HCl aq.) eingeleitet, die während der gesamten Reaktionszeit klar blieb.

Der Acetylenfluss wurde gestoppt, eine Probe des Reaktionsgemischs (200 μL) entnommen und in (D_6) -DMSO NMR-spektroskopisch untersucht. Die DNPH-Lösung wurde mit wässriger 10%-iger Natriumcarbonatlösung neutralisiert, wobei sich eine beträchtliche Menge eines intensiv orangefarbenen Niederschlags bildeten. Die Suspension wurde filtriert, der Feststoff mit Wasser gewaschen und ein Aliquot des gelben Filtrats (4 mL) zur Trockene eingengt. Beide Fraktionen wurden mit CDCl_3 extrahiert (geringe Löslichkeit) und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

NMR-Analyse des Reaktionsgemischs:

^1H -NMR (400 MHz, (D_6) -DMSO): Acetylen, δ 2.66 (s, 2H); MeCN, δ 2.00 (s); H_2O , δ 3.80 (bs); Et_4N^+ , δ 1.14 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{^{14}\text{N},^1\text{H}} = 1.9$ Hz, 24H, CH_3), 3.14 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 16H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, (D_6) -DMSO): Acetylen, δ 75.1; MeCN, δ 1.6, 118.7; Et_4N^+ , δ 7.4, 52.1 (t, $^1J_{^{14}\text{N},^{13}\text{C}} = 3.0$ Hz), $[\text{WO}(\text{mnt})_2]^{2-}$, δ 119.5, 141.0.

NMR-Analyse des Niederschlags:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): H_2O , δ 1.59 (bs); DNPH, δ 4.00 (bs, 2H, NH_2), 7.85 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, $H-6$), 8.31 (dd, $J = 9.6, 2.6$ Hz, 1H, $H-5$), 9.10 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, $H-3$), 9.43 (bs, 1H, NH).

Das ^1H NMR Spektrum des Filtrats zeigte ausschließlich die gleichen Signale wie das Spektrum des Niederschlags. Signale von Acetaldehyd, dessen Hydrat oder Dinitrophenylhydrazon wurden in keinem der Spektren detektiert.

Rutheniumkatalysierte Acetylenhydratisierung:

In einem 25 mL Schlenkrohr wurden der Rutheniumprecursor $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**, 21.8 mg, 30.0 μmol) und Ligand ISIPHOS (**7**, 14.0 mg, 30.1 μmol) vorgelegt, das Gefäß verschlossen und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argon-Gegenstrom wurden entgastes Triglyme (6.0 mL) sowie Wasser (1.5 mL) zugefügt und das Gemisch für 30 Minuten auf 65 °C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgefäß wurde an die mit Argon gespülte Apparatur angeschlossen und in einem Metallblock auf 35 °C erwärmt. Die Acetylenentwicklung wurde gestartet, der Argon-Zulauf verschlossen und ein kontinuierlicher Gasstrom durch die Katalysatorlösung in eine DNPH-Lösung (65 mg in 15 mL 2 M HCl aq.) geleitet. Nach zwei Stunden war eine Trübung erkennbar, nach vier Stunden hatte sich eine signifikante Menge eines gelben Niederschlags gebildet.

Der Acetylenfluss wurde gestoppt, eine Probe aus dem Reaktionsgefäß (200 μL) entnommen und in (D_6)-DMSO NMR-spektroskopisch analysiert. Der Niederschlag aus der DNPH-Lösung wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen, bei 60 °C im Ofen getrocknet und NMR-spektroskopisch als Acetaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon (**154**) identifiziert.

NMR-Analyse des Reaktionsgemischs:

^1H -NMR (400 MHz, (D_6)-DMSO): Acetaldehyd, δ 2.11 (d, $J = 2.9$ Hz, 3H, CH_3), 9.64 (q, $J = 2.9$ Hz, 1H, CHO); Acetylen, δ 2.71 (s, 2H); Triglyme, δ 3.23 (s, 6H), 3.39–3.43 (m, 4H), 3.47–3.52 (m, 8H); H_2O , δ 3.53 (bs);

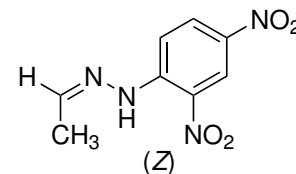
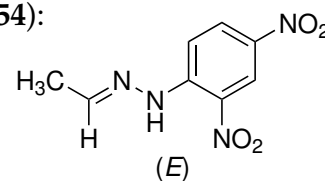
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, (D_6)-DMSO): Acetylen, δ 75.1; Triglyme, δ 58.3, 70.0, 70.2, 71.6.

Die Probe war zu verdünnt, um Acetaldehyd im ^{13}C NMR-Spektrum zu detektieren. Das molare Verhältnis von Acetylen zu Acetaldehyd von 250:1 (bestimmt aus dem ^1H NMR-Spektrum) spricht dafür, dass der Großteil des gebildeten Aldehyds in die DNPH-Lösung überführt wurde.

NMR-Daten von Acetaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon (**154**):

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (*E*)-Isomer, 66%: $\delta = 2.14$ (d, $J = 5.4$ Hz, 3H, CH₃), 7.57 (q, $J = 5.4$ Hz, 1H, CHN), 7.94 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, *H*-6), 8.30 (ddd, $J = 9.6, 2.5, 0.6$ Hz, 1H, *H*-5), 9.12 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, *H*-3), 11.04 (bs, 1H, NH) ppm.

(*Z*)-Isomer, 34%: $\delta = 2.08$ (d, $J = 5.6$ Hz, 3H, CH₃), 7.11 (q, $J = 5.6$ Hz, 1H, CHN), 7.97 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, *H*-6), 8.34 (ddd, $J = 9.6, 2.5, 0.6$ Hz, 1H, *H*-5), 9.14 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, *H*-3), 11.17 (bs, 1H, NH) ppm.



¹H-NMR (500 MHz, (D₆)-DMSO), (*E*)-Isomer, 75%: $\delta = 2.02$ (d, $J = 5.3$ Hz, 3H, CH₃), 7.85 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, *H*-6), 8.01 (q, $J = 5.3$ Hz, 1H, CHN), 8.32 (dd, $J = 9.6, 2.2$, 1H, *H*-5), 8.83 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, *H*-3), 11.34 (bs, 1H, NH) ppm.

(*Z*)-Isomer, 25%: $\delta = 2.04$ (d, $J = 5.6$ Hz, 3H, CH₃), 7.24 (q, $J = 5.6$ Hz, 1H, CHN), 7.87 (d, $J \approx 9$ Hz, 1H, *H*-6), 8.39 (dd, $J = 9.6, 2.1$, 1H, *H*-5), 8.87 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, *H*-3), 10.90 (bs, 1H, NH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, (D₆)-DMSO), (*E*)-Isomer: $\delta = 18.6, 116.2, 123.1, 128.6, 129.8, 136.4, 144.7, 151.5$ ppm.

(*Z*)-Isomer: $\delta = 13.5, 116.1, 122.9, 129.6, 130.2, 137.3, 144.8, 148.4$ ppm.

Bekannte Substanz. CAS-Nr.: 61947-85-1, (*E*)-Isomer; 61947-84-0, (*Z*)-Isomer. Analytische Daten stimmen mit denen der Literatur¹⁷⁷ überein.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Hintermann, A. Labonne, *Synthesis* **2007**, 1121–1150.
- [2] J. An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2505–2511.
- [3] N. Olivi, E. Thomas, J.-F. Peyrat, M. Alami, J.-D. Brion, *Synlett* **2004**, 2175–2179.
- [4] G. L. Bras, O. Provot, J.-F. P. Peyrat, M. A. Alami, J.-D. Brion, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5497–5501.
- [5] T. Tsuchimoto, T. Joya, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Synlett* **2000**, 1777–1778.
- [6] M. Kutscheroff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 13–29.
- [7] R. J. Thomas, K. N. Campbell, G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 718–720.
- [8] E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563–4565.
- [9] N. Ghosh, S. Nayak, A. K. Sahoo, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 500–511.
- [10] A. Leyva, A. Corma, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2067–2074.
- [11] M. B. T. Thuong, A. Mann, A. Wagner, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 434–436.
- [12] H. D. Hansen, J. H. Nelson, *Organometallics* **2000**, *19*, 4740–4755.
- [13] V. Cadierno, P. Crochet, S. E. Garcia-Garrido, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2004**, 3635–3641.
- [14] J. Blum, H. Huminer, H. Alper, *J. Mol. Catal.* **1992**, *75*, 153–160.
- [15] J. W. Hartman, W. C. Hiscox, P. W. Jennings, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7613–7614.
- [16] P. Jennings, J. Hartman, W. Hiscox, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 317–322.
- [17] T. Tachinami, T. Nishimura, R. Ushimaru, R. Noyori, H. Naka, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 50–53.
- [18] M. Kutscheroff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 1540–1542.
- [19] M. S. Chattha, A. M. Aguiar, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2908–2909.

- [20] M. Suzuki, M. Kambe, H. Tokuyama, T. Fukuyama, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2831–2843.
- [21] M. Tokunaga, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2867–2869.
- [22] D. B. Grotjahn, D. A. Lev, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12232–12233.
- [23] F. Boeck, T. Kribber, L. Xiao, L. Hintermann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8138–8141.
- [24] L. Li, M. Zeng, S. B. Herzon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7892–7895.
- [25] A. J. Arita, J. Cantada, D. B. Grotjahn, A. L. Cooksy, *Organometallics* **2013**, *32*, 6867–6870.
- [26] M. Tokunaga, T. Suzuki, N. Koga, T. Fukushima, A. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11917–11924.
- [27] J. Yadav, S. K. Das, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4315–4316.
- [28] T. Suzuki, M. Tokunaga, Y. Wakatsuki, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 735–737.
- [29] C. Bianchini, J. A. Casares, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4585–4594.
- [30] D. B. Grotjahn, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7146–7153.
- [31] D. B. Grotjahn, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4002–4005.
- [32] L. Hintermann, T. T. Dang, A. Labonne, T. Kribber, L. Xiao, P. Naumov, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7167–7179.
- [33] A. Labonne, T. Kribber, L. Hintermann, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5853–5856.
- [34] L. Hintermann, *ARPYPHOS Ligands for Anti-Markovnikov Alkyne Hydration in e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ltd., **2016**; DOI: 10.1002/047084289X.rn01961.
- [35] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [36] R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11925–11935.
- [37] A. Zhdanko, M. E. Maier, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1918–1930.

- [38] A. Zhdanko, M. E. Maier, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2770–2775.
- [39] R. Mahé, Y. Sasaki, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1518–1523.
- [40] D. B. Grotjahn, E. J. Kragulj, C. D. Zeinalipour-Yazdi, V. Miranda-Soto, D. A. Lev, A. L. Cooksy, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10860–10861.
- [41] M. Puerta, P. Valerga, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 977–1025.
- [42] V. Cadierno, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 147–205.
- [43] M. Gómez, A. V. meza-Gallego, M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4857–4963.
- [44] H. Zollinger, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 204–210.
- [45] R. P. Bell, *Chem. Soc. Rev.* **1974**, *3*, 513–544.
- [46] G. Ashby, M. Bruce, I. Tomkins, R. Wallis, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1003–1016.
- [47] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, J. M. Patrick, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 2065–2072.
- [48] A. P. Shaw, B. L. Ryland, J. R. Norton, D. Buccella, A. Moscatelli, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5805–5812.
- [49] D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, E. A. Trifonova, A. I. Konovalov, N. L. Loskutova, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 481–493.
- [50] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229–266.
- [51] J. Casado, M. A. Lopez-Quintela, F. M. Lorenzo-Barral, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 450–450.
- [52] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry 5th ed.*, W. H. Freeman and Company: New York, **2002**, Kapitel 8.
- [53] P. A. Frey, A. D. Hegeman, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Oxford University Press: New York, **2007**, Kapitel 2.
- [54] H. Lineweaver, D. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 658–666.
- [55] G. L. Atkins, I. A. Nimmo, *Biochem. J.* **1975**, *149*, 775–777.
- [56] C. S. Hanes, *Biochem. J.* **1932**, *26*, 1406–1421.

- [57] J. E. Dowd, D. S. Riggs, *J. Biol. Chem.* **1965**, *240*, 863–869.
- [58] M. Bruce, R. Wallis, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1471–1485.
- [59] G. Bringmann, B. Schöner, O. Schupp, W. Schenk, I. Reuther, K. Peters, E.-M. Peters, H. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 275–284.
- [60] L. Hintermann, *unveröffentlichte Ergebnisse, persönliche Mitteilung* **2018**. Das (D₆)-Aceton-Solvat [CpRu((CD₃)₂CO)(dppm)]PF₆ (δ_{P} 10.60; $\delta_{\text{H}}(\text{Cp})$ 4.86) wurde durch Zugabe von AgPF₆ zu einer Lösung von CpRuCl(dppm) (δ_{P} 14.22; $\delta_{\text{H}}(\text{Cp})$ 4.71) in (D₆)-Aceton generiert. Nach anschließender Zugabe von H₂O wurden zusätzliche Signale des Aquokomplexes [CpRu(H₂O)(dppm)]PF₆ bei δ_{P} 10.70 und $\delta_{\text{H}}(\text{Cp})$ 4.78 beobachtet. Durch Einleitung von CO in diese Lösung bildete sich der Carbonylkomplex [CpRu(CO)(dppm)]PF₆ (δ_{P} 2.55; $\delta_{\text{H}}(\text{Cp})$ 5.63).
- [61] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974–982.
- [62] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471–1483.
- [63] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 78–81.
- [64] G. Consiglio, F. Morandini, G. F. Ciani, A. Sironi, *Organometallics* **1986**, *5*, 1976–1983.
- [65] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, G. A. Koutsantonis, M. J. Liddell, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 247–256.
- [66] M. J. Cowley, J. M. Lynam, A. C. Whitwood, *Dalton Trans.* **2007**, 4427–4438.
- [67] M. P. Gamasa, J. Gimeno, B. M. Martin-Vaca, J. Borge, S. Garcia-Granda, E. Perez-Carreno, *Organometallics* **1994**, *13*, 4045–4057.
- [68] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.
- [69] P. Haquette, N. Pirio, D. Touchard, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 163–165.
- [70] G. Consiglio, F. Morandini, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, 79–85.
- [71] M. Bassetti, V. Cadierno, J. Gimeno, C. Pasquini, *Organometallics* **2008**, *27*, 5009–5016.

- [72] H.-Y. Jang, K. Singha, H.-H. Kim, Y.-U. Kwon, J.-B. Park, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1089–1095.
- [73] W. Guo, R. Kuniyil, J. E. Gómez, F. Maseras, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3981–3987.
- [74] A. Tomberg, S. Kundu, F. Zhou, C.-J. Li, N. Moitessier, *ACS Omega* **2018**, *3*, 3218–3227.
- [75] J. A. S. Howell, A. J. Rowan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1845–1851.
- [76] N. J. Coville, E. A. Darling, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 105–111.
- [77] H. Le Bozec, K. Ouzzine, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1991**, *10*, 2768–2772.
- [78] M. A. Esteruelas, A. V. Gómez, F. J. Lahoz, A. M. López, E. Oñate, L. A. Oro, *Organometallics* **1996**, *15*, 3423–3435.
- [79] K. Ulrich, E. Porhiel, V. Péron, V. Ferrand, H. L. Bozec, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 78–86.
- [80] M. J. Cowley, J. M. Lynam, R. S. Money Penny, A. C. Whitwood, A. J. Wilson, *Dalton Trans.* **2009**, 9529–9542.
- [81] M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, B. M. Martin, A. Anillo, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1992**, *11*, 1373–1381.
- [82] A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2455–2456.
- [83] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, A. M. Lopez, E. Onate, L. A. Oro, *Organometallics* **1994**, *13*, 1669–1678.
- [84] L. M. Milner, L. M. Hall, N. E. Pridmore, M. K. Skeats, A. C. Whitwood, J. M. Lynam, J. M. Slattery, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1717–1726.
- [85] M. F. Joseph, J. A. Page, M. C. Baird, *Organometallics* **1984**, *3*, 1749–1754.
- [86] T. Wilczewski, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 331–340.
- [87] W. Bai, K.-H. Lee, S. K. S. Tse, K. W. Chan, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics* **2015**, *34*, 3686–3698.
- [88] G. Brieger, T. J. Nestruck, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567–580.
- [89] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.

- [90] S. Manzini, C. A. U. Blanco, S. P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3036–3044.
- [91] P. Alvarez, M. Bassetti, J. Gimeno, G. Mancini, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8467–8470.
- [92] S. Manzini, J. A. Fernandez-Salas, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3089–3101.
- [93] L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. Campo, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 117–131.
- [94] S. Singh, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 255–260.
- [95] R. Vac, J. H. Nelson, E. B. Milosavljevic, L. Solujic, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3831–3836.
- [96] M. Gamasa, J. Gimeno, C. González-Bernardo, B. Martín-Vaca, J. Borge, S. García-Granda, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 181–188.
- [97] J. H. Park, J. H. Koh, J. Park, *Organometallics* **2001**, *20*, 1892–1894.
- [98] D. A. Lev, *Group 8 and 9 half sandwich complexes of N-heterocyclic phosphines: synthesis, reactivity, and catalysis*, Dissertation, San Diego State University, **2004**.
- [99] L. Hintermann, *unveröffentlichte Ergebnisse, persönliche Mitteilung* **2018**. Das (D₄)-Methanol-Solvat [CpRu(CD₃OD)(dppm)]PF₆ (δ_P 9.5, δ_H (Cp) 4.74) wurde durch Zugabe von AgPF₆ zu einer CD₃OD-Lösung von CpRuCl(dppm) (δ_P 13.1, δ_H (Cp) 4.71) generiert. Nach Wasserzugabe wurde ein zweites Signal von [CpRu(H₂O)(dppm)]PF₆ (δ_P 10.2, δ_H (Cp) 4.63) beobachtet. Aus dieser Mischung bildet sich der Vinylidenkomplex [CpRu(=C=CHPh)(dppm)]PF₆ (δ_P 3.8, δ_H (Cp) 5.91) nach Zugabe von 3–4 Äq. Phenylacetylen vollständig innerhalb von 10 min.
- [100] H. Katayama, C. Wada, K. Taniguchi, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *21*, 3285–3291.
- [101] L. Xiao, L. Hintermann, *unveröffentlichte Ergebnisse, persönliche Mitteilung* **2015**.
- [102] C. O. Kappe, A. Stadler, D. Dallinger, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2012**.
- [103] C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284.

- [104] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279–282.
- [105] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945–4948.
- [106] D. Dallinger, *Chem. unserer Zeit* **2013**, *47*, 356–366.
- [107] H. Ohtsuka, N. G. Rudie, J. E. Wampler, *Biochemistry* **1976**, *15*, 1001–1004.
- [108] R. Nomura, J. Tabei, T. Masuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2955–2961.
- [109] M. Zeng, L. Li, S. B. Herzon, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7058–7067.
- [110] F. Yukitoshi, U. Kiitiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013–2015.
- [111] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731.
- [112] P. Nun, R. S. Ramón, S. Gaillard, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 7–11.
- [113] S. Sanz, L. A. Jones, F. Mohr, M. Laguna, *Organometallics* **2007**, *26*, 952–957.
- [114] B. Breit, U. Gellrich, T. Li, J. M. Lynam, L. M. Milner, N. E. Pridmore, J. M. Slattery, A. C. Whitwood, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11277–11285.
- [115] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [116] C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299–304.
- [117] Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2003**, 1890–1901.
- [118] M. Tokunaga, Y. Wakatsuki, Jap. Patent 2002114730 A2, **2002**; *Chem. Abstr.* **2002**, *136*, 309681.
- [119] T. Hirabayashi, Y. Okimoto, A. Saito, M. Morita, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2231–2234.
- [120] B. Pablo, K. Manish, L. Zhichao, H. Junbin, X. Bo, H. G. B., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16410–16414.
- [121] G. L. T. Haar, M. E. Griffing, M. Brandt, D. G. Oberding, M. Kapron, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1975**, *25*, 858–859.
- [122] A. Nesmeyanov, G. Aleksandrov, A. Antonova, K. Anisimov, N. Kolobova, Y. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, C36–C38.

- [123] A. B. Antonova, A. A. Johansson, N. A. Deykhina, A. G. Ginzburg, E. D. Korniyets, S. V. Kovalenko, N. I. Pavlenko, P. V. Petrovskii, A. I. Rubaylo, I. A. Sukhina, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 97–104.
- [124] X.-F. Wu, D. Bezier, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 367–370.
- [125] J. Park, J. Yeon, P. H. Lee, K. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4414–4417.
- [126] J. R. Cabrero-Antonino, A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11107–11114.
- [127] M. Bassetti, S. Ciceri, F. Lancia, C. Pasquini, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1608–1612.
- [128] S. Wang, C. Miao, W. Wang, Z. Lei, W. Sun, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1612–1616.
- [129] B. R. James, G. L. Rempel, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 863–865.
- [130] X. Liu, L. Liu, Z. Wang, X. Fu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11896–11898.
- [131] C. S. Chin, W.-T. Chang, S. Yang, K.-S. Joo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 324–327.
- [132] E. V. Mutseneck, D. A. Loginov, D. S. Perekalin, Z. A. Starikova, D. G. Golovanov, P. V. Petrovskii, P. Zanello, M. Corsini, F. Laschi, A. R. Kudinov, *Organometallics* **2004**, *23*, 5944–5957.
- [133] N. Riache, A. Dery, E. Callens, A. Poater, M. Samantaray, R. Dey, J. Hong, K. Li, L. Cavallo, J.-M. Basset, *Organometallics* **2015**, *34*, 690–695.
- [134] Y. Yang, Y. Shen, X. Wang, Y. Zhang, D. Wang, X. Shi, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2280–2282.
- [135] T. Tomioka, R. Sankranti, T. G. Vaughan, T. Maejima, T. Yanase, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8053–8058.
- [136] K. Yokota, M. Ohtubo, T. Hirabayashi, Y. Inai, *Polym. J.* **1993**, *25*, 1079–1086.
- [137] A. Petit, S. Moulay, T. Aouak, *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 953–963.
- [138] V. Cadierno, S. E. García-Garrido, J. Gimeno, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15094–15095.
- [139] E. Farnetti, S. Filipuzzi, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 467–473.
- [140] M. Tabata, T. Sone, Y. Sadahiro, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 265–282.

- [141] M. Marigo, N. Marsich, E. Farnetti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *187*, 169–177.
- [142] K. Utimoto, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1845–1852.
- [143] K. Imi, K. Imai, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3127–3130.
- [144] K. Yasutaka, M. Osamu, O. Masataka, Y. Tsuneaki, T. Kazuhide, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 1283–1284.
- [145] Y. Fukuda, H. Shiragami, K. Utimoto, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5816–5819.
- [146] X. Li, G. Hu, P. Luo, G. Tang, Y. Gao, P. Xu, Y. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2427–2432.
- [147] W. Hiscox, P. W. Jennings, *Organometallics* **1990**, *9*, 1997–1999.
- [148] Y. Badrieh, A. Kayyal, J. Blum, *J. Mol. Catal.* **1992**, *75*, 161–167.
- [149] I. K. Meier, J. A. Marsella, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 31–42.
- [150] M. Hassam, W.-S. Li, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2719–2723.
- [151] M. Jha, G. M. Shelke, K. Pericherla, A. Kumar, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4814–4816.
- [152] T.-F. Niu, D.-Y. Jiang, S.-Y. Li, X.-G. Shu, H. Li, A.-L. Zhang, J.-Y. Xu, B.-Q. Ni, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1156–1159.
- [153] Q. Mei, H. Liu, M. Hou, H. Liu, B. Han, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 6290–6295.
- [154] H. Zou, W. He, Q. Dong, R. Wang, N. Yi, J. Jiang, D. Pen, W. He, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 116–121.
- [155] N. R. Easton, D. R. Cassady, R. D. Dillard, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3084–3088.
- [156] J. C. Collins, W. W. Hess, *Org. Synth.* **1972**, *52*, 5.
- [157] M. Schreyer, L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 2332–2339.
- [158] S. K. Das, D. Biswas, R. Maiti, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1387–1397.
- [159] G. B. Seiffert, G. M. Ullmann, A. Messerschmidt, B. Schink, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 3073–3077.

- [160] M. A. Vincent, I. H. Hillier, G. Periyasamy, N. A. Burton, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3816–3822.
- [161] R.-Z. Liao, J.-G. Yu, F. Himo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, 107, 22523–22527.
- [162] B. Schink, *Arch. Microbiol.* **1985**, 142, 295–301.
- [163] B. M. Rosner, B. Schink, *J. Bacteriol.* **1995**, 177, 5767–72.
- [164] R. U. Meckenstock, R. Krieger, S. Ensign, P. M. H. Kroneck, B. Schink, *Eur. J. Biochem.* **1999**, 264, 176–182.
- [165] M. Boll, B. Schink, A. Messerschmidt, P. M. Kroneck, *Biolog. Chem.* **2005**, 386, 999–1006.
- [166] F. tenBrink, B. Schink, P. M. H. Kroneck, *J. Bacteriol.* **2011**, 193, 1229–1236.
- [167] S. Antony, C. A. Bayse, *Organometallics* **2009**, 28, 4938–4944.
- [168] R.-Z. Liao, F. Himo, *ACS Catal.* **2011**, 1, 937–944.
- [169] R.-Z. Liao, W. Thiel, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 3793–3803.
- [170] F. E. McDonald, K. S. Reddy, Y. Díaz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4304–4309.
- [171] N. Iwasawa, M. Shido, H. Kusama, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5814–5815.
- [172] Y.-F. Liu, R.-Z. Liao, W.-J. Ding, J.-G. Yu, R.-Z. Liu, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2011**, 16, 745–752.
- [173] E. Bullock, D. G. Tuck, E. J. Woodhouse, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2318–2318.
- [174] P. Pässler, W. Hefner, K. Buckl, H. Meinass, A. Meiswinkel, H.-J. Wernicke, G. Ebersberg, R. Müller, J. Bässler, H. Behringer, D. Mayer, *Acetylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [175] R. M. Lynden-Bell, N. Sheppard, *Proc. Royal Soc. A* **1962**, 269, 385–403.
- [176] S. Mohanty, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 18, 581–583.
- [177] S. Faramarz Tayyari, J. L. Speakman, M. B. Arnold, W. Cai, M. Behforouz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 2195–2200.
- [178] M. Behforouz, J. L. Bolan, M. S. Flynt, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1186–1189.

- [179] C. J. Richard, A. W. Parkins, *New J. Chem.* **2008**, 32, 151–158.
- [180] E. P. Kündig, F. R. Monnier, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 901–904.
- [181] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [182] M. Cao, L. V. Do, N. W. Hoffman, M.-L. Kwan, J. K. Little, J. M. McGilvray, C. B. Morris, B. C. Söderberg, A. Wierzbicki, T. R. Cundari, C. H. Lake, E. J. Valente, *Organometallics* **2001**, 20, 2270–2279.
- [183] A. P. Arendaruk, N. I. Vasetchenkova, N. V. Klimova, A. P. Skoldinov, D. A. Kharkevich, M. I. Shmar'yan, *Pharm. Chem. J.* **1972**, 6, 283–286.
- [184] O. O. Kovalenko, H. Adolfsson, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 2785–2788.
- [185] N. Sakai, K. Kawana, R. Ikeda, Y. Nakaike, T. Konakahara, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3178–3183.
- [186] N. Saragas, G. Floros, P. Paraskevopoulou, N. Psaroudakis, S. Koinis, M. Pitsikalis, K. Mertis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 303, 124–131.
- [187] K. Tanaka, K. Toyoda, A. Wada, K. Shirasaka, M. Hirano, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1145–1156.
- [188] K. Moriyama, M. Takemura, H. Togo, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2414–2417.
- [189] K. Schwetlick, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum 21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, **2001**, S. 466.
- [190] P. Teo, Z. K. Wickens, G. Dong, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2012**, 14, 3237–3239.

Anhang

Angaben zu den Kristallstrukturen

I. Vinylidenkomplex 13

Verbindung	[CpRu(=C=CHPh)(dppm)]PF ₆ (13)
Summenformel	C ₃₈ H ₃₃ F ₆ P ₃ Ru
Molmasse [g/mol]	797.66
Habitus	rot-oranges Kristallfragment
Kristallgröße [mm ³]	0.409×0.507×0.537
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>n</i> 1
Abmessung der Einheitszelle	$a = 11.1074(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.3998(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90.389(2)^\circ$ $c = 18.6428(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
V [Å ³]	3602.9(3)
Z	4
Berechnete. Dichte [g/cm ³]	1.470
T [K]	123(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	2.13–26.48 (98.7%)
Index Bereiche	-13←h←13, -21←k←21, -23←l←23
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Anz. gem. / unabh. Reflexe	59877 / 7348
R(int)	0.0437
Anz. Daten / restraints / Parameter	7348 / 123 / 470
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0288, wR ₂ = 0.0640
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0382, wR ₂ = 0.0680
GooF, S	1.024
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	0.410, -0.313

II. Methoxycarbenkomplex 39

Verbindung	[CpRu=C(OMe)(CH ₂ Ph)(dppm)]PF ₆ (39)
Summenformel	C ₃₉ H ₃₇ F ₆ OP ₃ Ru
Molmasse [g/mol]	829.71
Habitus	hell gelbes Kristallfragment
Kristallgröße [mm ³]	0.218×0.304×0.676
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 1 2 ₁ /c 1
Abmessung der Einheitszelle	a = 17.4772(8) Å α = 90° b = 10.7455(4) Å β = 90.154(2)° c = 19.3507(7) Å γ = 90°
V [Å ³]	3587.8(2)
Z	4
Berechnete. Dichte [g/cm ³]	1.536
T [K]	123(2)
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	2.13–26.40 (99.9%)
Index Bereiche	-21←h←21, -13←k←13, -24←l←17
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Anz. gem. / unabh. Reflexe	30731 / 7365
R(int)	0.0470
Anz. Daten / restraints / Parameter	7365 / 0 / 452
R-Werte (I>2σ(I))	R ₁ = 0.0311, wR ₂ = 0.0634
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0405, wR ₂ = 0.0672
GooF, S	1.035
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	0.505, -0.413

III. Kombinationsligandenkomplex 71a

Verbindung	[CpRuCl(dppe-TRIPP) (71a)]	
Summenformel	C ₅₄ H ₄₄ ClNP ₂ Ru	
Molmasse [g/mol]	905.42	
Habitus	gelbes Kristallfragment	
Kristallgröße [mm ³]	0.214×0.269×0.275	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Abmessung der Einheitszelle	a = 13.759(4) Å	$\alpha = 99.484(9)^\circ$
	b = 13.922(3) Å	$\beta = 107.347(10)^\circ$
	c = 14.628(4) Å	$\gamma = 92.792(10)^\circ$
V [Å ³]	2623.7(11)	
Z	2	
Berechnete. Dichte [g/cm ³]	1.469	
T [K]	100(2)	
Θ Bereich [°] (Vollständigkeit)	1.90–25.06 (99.1%)	
Index Bereiche	-16←h←16,	
	-16←k←16,	
	-17←l←17	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Anz. gem. / unabh. Reflexe	64280 / 9229	
R(int)	0.0505	
Anz. Daten / restraints / Parameter	9229 / 0 / 613	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R ₁ = 0.0280, wR ₂ = 0.0652	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0340, wR ₂ = 0.0684	
GooF, S	1.039	
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ⁻³]	0.525, -0.485	