

Maßgeschneiderte Ruthenium-Triphos Katalysatoren für die homogenkatalysierte Hydrierung von Carbonsäurederivaten

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M.Sc.

Markus Meuresch

aus Frechen

Berichter: Junior-Professor Dr. rer. nat. Jürgen Klankermayer
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Walter Leitner

Tag der mündlichen Prüfung: 15.04.2016

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) der RWTH Aachen University in der Zeit von Oktober 2011 bis Oktober 2015 unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Jürgen Klankermayer angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

T. vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, Highly Versatile Catalytic Hydrogenation of Carboxylic and Carbonic Acid Derivatives using a Ru-Triphos Complex: Molecular Control over Selectivity and Substrate Scope, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13217-13225.

DOI: 10.1021/ja506023f

S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. v. Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium-Triphos catalyst: from mechanistic investigations to multiphase catalysis *Chemical Science* **2015**, *6*, 693-704.

DOI: 10.1039/C4SC02087A

M. Meuresch, S. Westhues, W. Leitner, J. Klankermayer, Tailor-Made Ruthenium-Triphos Catalysts for the Selective Homogeneous Hydrogenation of Lactams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1392-1395.

DOI: 10.1002/anie.201509650

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei den Menschen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben und die so zum Gelingen dieser Arbeit einen großen Teil beigetragen haben.

- Ich danke meinem Doktorvater Jun.-Prof. Dr. Jürgen Klankermayer für das interessante Thema meiner Doktorarbeit und die Möglichkeit, das Thema nach meinen eigenen Ideen und Gedanken zu entwickeln. Des Weiteren möchte ich Ihm für die vielen hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung während meiner Forschung danken.
- Gleichfalls danke ich Prof. Dr. Walter Leitner dafür, dass ich meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis unter hervorragenden Arbeitsbedingungen anfertigen konnte. Außerdem danke ich Ihm für die freundliche Übernahme des Korreferats.
- Dr. Markus Hölscher danke ich für die Hilfe beim Lösen der Molekülstrukturen aus den Röntgeneinkristallstrukturanalysen und für die hilfreichen Tipps zum Verfassen dieser Arbeit.
- Der Laborantin und meiner ersten Laborkollegin Sandra Brosinski danke ich für die unermüdliche Hilfe und Unterstützung während meiner Arbeit am Institut, für ihre Zuverlässigkeit und für ihre erheiternde Präsenz während der ermüdenden Klausuraufsichten.
- Meinen Laborkollegen Marcus Suberg und Dr. Kylie Luska danke ich für die zahlreichen Diskussionen wissenschaftlicher und nichtwissenschaftlicher Natur und für ihre Unterstützung während meiner Zeit am Institut.
- Für das Korrekturlesen meiner Dissertation danke ich ganz besonders Marcus Suberg, Dominik Limper und Katharina Thenert.
- Dominik Limper, Thorsten vom Stein, Sebastian Wesselbaum und Stefan Westhues danke ich für viele interessante Diskussionen, die hervorragende und inspirierende Zusammenarbeit und die erfolgreiche gemeinsame Publikation.
- Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Serviceabteilungen der Technischen Chemie, darunter insbesondere Frau Hannelore Eschmann, Frau Elke Bienen und Frau Julia Wurlitzer bei der Vermessung unzähliger GC-Proben und Frau Ines Bachmann-Remy für die Hilfe bei der hochauflösenden NMR-Spektroskopie.

- Herrn Wolfgang Falter danke ich für die zuverlässige Durchführung der GC-MS Analytik.
- Stellvertretend für alle Mitarbeiter der E- und M-Werkstätten danke ich Herrn Günter Wirtz, Herrn Stefan Aey, Herrn Thomas Müller und Herrn Ralf Thelen für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei alltäglichen Problemen und für ihre Einsatzbereitschaft bei größeren technischen Herausforderungen.
- Herrn Sascha Schulze gilt mein Dank für sein großes Engagement und seiner Zuverlässigkeit bei den Chemikalienbestellungen.
- Meinen Forschungsstudenten Simon Rengshausen, Carl Dannenberg, Marian Rauser und Valerie Zens danke ich für ihren großen Einsatz und ihren Enthusiasmus während ihrer Forschungen.
- Der Laborantin Tanja Zesters danke ich für ihre fleißige Arbeit und Zuverlässigkeit.
- Ich danke dem Exzellenzcluster Tailor-Made Fuels from Biomass (TMFB) für die Finanzierung dieser Arbeit, für das inspirierende interdisziplinäre Forschungsumfeld und für das Angebot der vielen Konferenzen und Workshops.
- Mein Dank gilt allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für die freundschaftliche Atmosphäre und die Zusammenarbeit.
- Meiner Familie danke ich für die immerwährende Unterstützung und für die Ermöglichung meines Studiums.
- Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Melanie, die mich während meines gesamten Studiums – in guten wie in schweren Forschertagen – unterstützt und motiviert hat.

Summary

The present thesis deals with the development of tailor-made ruthenium catalysts for the selective conversion of carboxylic acids, esters and amides, based on the [Ru(Triphos)TMM] catalyst lead structure (TMM = trimethylenemethane, Triphos = 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane).

Chapter 1 describes the state-of-the-art in hydrogenation with molecular catalysts and the importance of catalytic reduction as a tool for the chemical transformation of polar bonds in laboratory as well as in industrial scale. The [Ru(Triphos)TMM] complex is a universal catalyst for the catalytic conversion of carboxylic acid derivatives, for the direct hydrogenation of CO₂ to methanol, as well as for the direct methylation of aromatic amines using CO₂ as a C₁ building block. However, mechanistic investigations revealed that the catalyst deactivates irreversibly by forming an inactive ruthenium dimer in all catalytic transformations, thus preventing a general applicability.

In order to prevent the catalyst from deactivating via dimerization, the ligand was chemically modified as described in chapter 2. The dimer formation should be blocked by the introduction of sterically demanding substituents to the aromatic backbone of the ligand, for this reason, a library of 7 triphos derivatives and their corresponding ruthenium complexes could be established. The molecular structures from single-crystal x-ray diffraction of the complexes emphasized that the *meta*-substituents of the newly developed Triphos-Xyl (1,1,1-tris(3,5-dimethylphenylphosphinomethyl)ethane) showed a significantly increased shielding of the ruthenium center in comparison to the usual triphos ligand, paving the way for application in challenging reductive transformations.

Chapter 3 contains the detailed mechanistic characterization of the different catalyst species. The activation of [Ru(Triphos)TMM] in the presence of hydrogen leads to the formation of the hydride complex [Ru(Triphos)(H)₂], the cationic complex [Ru(Triphos)(H)(H₂)]⁺[NTf₂]⁻ is formed in the presence of HNTf₂. Moreover, the XRD-analysis of a ruthenium dimer showed that the *meta*-substituents of the Triphos-Xyl ligand should have a major influence on the dimer formation.

In selected catalytic reactions (chapter 4) the novel catalyst demonstrated remarkable activities in the hydrogenation of carboxylic acids, esters and amides. Moreover, it was shown by NMR-analysis that the dimer formation was completely prevented in a catalytic reaction by the introduction of the Triphos-Xyl ligand. Thus, the Triphos-Xyl ligand significantly improves the chemical stability, catalytic activity and selectivity in the hydrogenation of dimethyl itaconate, itaconic acid and *N*-acetanilide.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung maßgeschneiderter Rutheniumkatalysatoren für die selektive Umwandlung von Carbonsäuren, Estern und Amiden auf der Basis von $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ als Katalysatorleitstruktur (TMM = Trimethylenmethan, Triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan).

Kapitel 1 beschreibt den Stand der Technik mit molekularen Katalysatoren und stellt heraus, dass die selektive Reduktion polarer Bindungen eine wertvolle chemische Transformation ist, welche sowohl im Labor-, als auch im industriellen Maßstab von großem Nutzen ist. Mit dem $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ -Komplex wurde ein Katalysator entwickelt, der sich für die Umwandlung von Carbonsäurederivaten, für die direkte Reduktion von CO_2 zu Methanol und für die Direktmethylierung aromatischer Amine mit CO_2 als C_1 -Baustein eignet. Demgegenüber zeigten Mechanismusstudien, dass der Katalysator in allen Reaktionen durch die Bildung eines inaktiven Ruthenium-Dimers irreversibel deaktiviert, wodurch dessen generelle Anwendung eingeschränkt ist.

Mit dem Ziel, die irreversible Deaktivierung des Katalysators zu verhindern, wurden verschiedene Triphos-Liganden synthetisiert und in Kapitel 2 beschrieben. Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten am aromatischen Rückgrat des Liganden sollte die Bildung des Dimers räumlich blockiert werden. Es konnte eine Bibliothek bestehend aus 7 Triphos-Liganden und deren korrespondierenden Rutheniumkomplexen erzeugt werden. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die Abschirmung durch den Liganden Triphos-Xyl (1,1,1-Tris(3,5-dimethylphenylphosphinomethyl)ethan) am stärksten ausgeprägt war.

In Kapitel 3 folgt die Charakterisierung der verschiedenen Katalysatorspezies. Es wurde festgestellt, dass die Aktivierung von $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ in Gegenwart von H_2 zur Bildung des Hydridkomplexes $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{H})_2]$ führt, während sich in Gegenwart von HNTf_2 die Spezies $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{H})(\text{H}_2)][\text{NTf}_2]$ bildete. Die Einkristallstrukturanalyse eines Dimers legte einen Einfluss der *meta*-Substitution des Triphos-Xyl Liganden auf die Dimerbildung nahe.

In ausgewählten katalytischen Reaktionen in Kapitel 4 wiesen alle Katalysatoren sehr gute Aktivitäten in der Hydrierung von Carbonsäuren, Estern und Amiden auf. Des Weiteren zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen katalytischer Reaktionen, dass unter Verwendung des Triphos-Xyl Liganden keine Dimerbildung auftritt. Der Triphos-Xyl Ligand verbessert die chemische Stabilität, katalytische Aktivität und Selektivität des Katalysators in der Hydrierung von Dimethylitakonat, Itakonsäure und N-Acetanilid signifikant.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung in das thematische Umfeld.....	1
1.1.	Die Hydrierung polarer Bindungen.....	1
1.2.	Stand der Technik	3
1.2.1.	Entwicklung von homogenen Katalysatoren für die Esterhydrierung.....	3
1.2.2.	Die Entwicklung des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysators.....	6
1.2.3.	Katalytische Anwendungen des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysators	9
1.3.	Reaktionsmechanismus der homogenen Esterhydrierung mit [Ru(Triphos)TMM]	13
1.4.	Synthese von Triphos-Liganden.....	16
1.5.	Motivation und Aufgabenstellung.....	23
2.	Synthese.....	25
2.1.	Synthese der Triphos-Liganden.....	25
2.2.	Synthese der Trimethylenmethankomplexe	29
2.3.	Untersuchungen zum Ligandeneinfluss auf die Komplexgeometrie.....	31
3.	Mechanismusuntersuchungen zur Hydrierung mit dem [Ru(Triphos)TMM]- Katalysator	36
3.1.	Aktivierung des Katalysators unter neutralen Bedingungen.....	36
3.2.	Aktivierung des Katalysators unter sauren Bedingungen.....	38
3.3.	Aktivierung des Katalysators in Gegenwart von Estern	42
3.4.	Bildung und Reaktivität des Ruthenium-Dimers	47
3.5.	Die Struktur des Ruthenium-Dimers	51
3.6.	Die Decarbonylierung von Alkoholen mit dem [Ru(Triphos)TMM]-Komplex.....	53
3.6.1.	Untersuchungen zur Decarbonylierung von Methanol	54
3.6.2.	Untersuchungen zur Aktivität der Carbonylkomplexe.....	59
3.6.3.	Untersuchung des Säureeinflusses.....	60
4.	Katalyse.....	64
4.1.	Katalytische Hydrierung von Methylbenzoat.....	64
4.1.1.	Einfluss des Ligandenrückgrates auf die katalytische Esterhydrierung	64
4.1.2.	Einfluss der Temperatur auf die Katalysatoraktivierung.....	66
4.1.3.	Einfluss der Temperatur auf die Bildung der CO-Komplexe	69
4.1.4.	Katalytische Esterhydrierung in Methanol	71
4.1.5.	Vergleich der Ru-Triphos-Katalysatoren in der Hydrierung von Estern	74

4.1.6.	Einfluss der Triphos-Liganden auf die Katalysatorselektivität.....	76
4.2.	Katalytische Hydrierung von Dimethylitakonat.....	79
4.2.1.	Hydrierung von DMI unter neutralen Bedingungen	80
4.2.2.	Temperaturvariation der DMI Hydrierung.....	82
4.2.3.	Ligandeneinfluss auf die Hydrierung von DMI.....	85
4.2.4.	Aktivierung des Katalysators durch saures Trägermaterial	91
4.3.	Katalytische Hydrierung von Itakonsäure.....	93
4.4.	Katalyse im Mehrphasensystem.....	97
4.5.	Katalytische Hydrierung von <i>N</i> -Acetanilid.....	100
4.5.1.	Ligandeneinfluss auf die Amidreduktion.....	101
4.5.2.	Untersuchungen zur Selektivität der <i>N</i> -Acetanilidhydrierung	105
5.	Zusammenfassung.....	109
6.	Experimenteller Teil.....	113
6.1.	Präparative Techniken	113
6.2.	Analytische Methoden.....	114
6.3.	Bestimmung des Wasserstoffverbrauches der katalytischen Reaktionen.....	119
6.4.	Arbeitsvorschriften für katalytische Reaktionen.....	121
6.5.	Synthesen	123
6.5.1.	H-Triphos	123
6.5.2.	H-Triphos-Tol	124
6.5.3.	Triphos-Tol	125
6.5.4.	Triphos-An.....	127
6.5.5.	Triphos-Xyl	128
6.5.6.	[Ru(Triphos-Tol)(TMM)]	130
6.5.7.	[Ru(Triphos-An)(TMM)]	131
6.5.8.	[Ru(H-Triphos)(TMM)].....	132
6.5.9.	[Ru(H-Triphos-Tol)(TMM)]	133
6.5.10.	[Ru(Triphos-Xyl)TMM].....	134
6.5.11.	[Ru(Triphos- ^t BuPh)TMM]	136
6.5.12.	[Ru(Triphos-Tol)]-Dimer.....	137
6.6.	Verknüpfung der Experimente mit dem Laborjournal.....	139
7.	Literatur.....	142

Abkürzungsverzeichnis

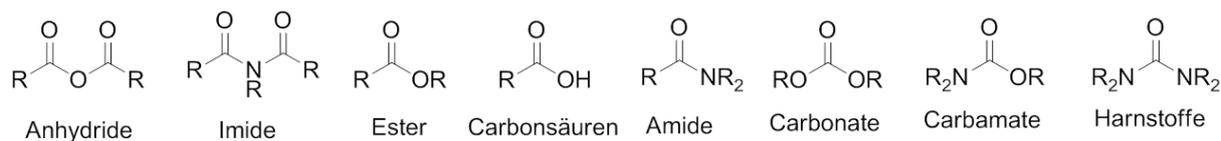
3-MTHF	3-Methyltetrahydrofuran
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Acac	Acetylacetonat
allyl	2-Propen-1-yl
An	p-Methoxyphenyl-
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflektion (attenuated total reflection)
BA	Benzylalkohol
BDO	3-Methyl-1,4-butandiol
BME	Benzylmethylether
CO	Carbonyl
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl-
Cy	Cyclohexyl-
DBE	Dibenzylether
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMI	Dimethylitakonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Elektrosprayionisation (<i>Electron-Spray-Ionization</i>)
Et	Ethyl-
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit angeschlossenem Massenspektrometer
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear-Multiple-Bond-Correlation-Experiment
HNTf ₂	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
IA	Itakonsäure
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante [Hz]
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
MB	Methylbenzoat

MBSDME	Methylbernsteinsäuredimethylester
Me	Methyl-
MGBL	Methyl- γ -butyrolacton
min	Minute
n	Stoffmenge
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
OAc	Acetat
ppm	parts per million (10^{-6})
R	organischer Rest
S	Solvens (Lösungsmittelmolekül)
S/C	Stoffmengenverhältnis von Substrat zu Katalysator (mol/mol).
SILP	Geträgerte ionische Flüssigkeit (<i>Supported Ionic Liquid Phase</i>)
t	Zeit
T	Temperatur
tBuPh	p- <i>tert</i> -butylphenyl-
THF	Tetrahydrofuran
TMFB	Tailor-Made Fuels from Biomass (Exzellenzcluster der RWTH)
TMM	Trimethylenmethan = $[\text{C}(\text{CH}_2)_3]^{2-}$
TOF	Wechselzahl (<i>turnover frequency</i> , mol Produkt / mol Katalysator \cdot Zeit)
TOF _{av}	TOF gemittelt (<i>average</i>) über die Reaktionszeit (Definition im exp. Teil)
TOF _{in}	TOF zu Beginn (<i>initial</i>) der Reaktion (Definition im exp. Teil)
Tol	4-Methylphenyl-
TON	Umsatzzahl (<i>turnover number</i> , mol Produkt / mol Katalysator)
Triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
X	Halogenid
XRD	Röntgendiffraktometrie zur Kristallstrukturbestimmung (<i>X-Ray Diffraction</i>)
Xyl	3,5-Dimethylphenyl-

1. Einführung in das thematische Umfeld

1.1. Die Hydrierung polarer Bindungen

Die Reduktion von C=O- und C=N-Doppelbindungen durch die Hydrierung mit elementarem Wasserstoff ist für die chemische Synthese sowohl im Labor-, als auch im Industriemaßstab von großer Bedeutung. Aufgrund ihrer universellen Anwendbarkeit werden in der Fein- und Spezialchemikalienherstellung größtenteils stöchiometrische Reduktionsmittel wie Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H), oder wegen seiner hohen Wasserstoffdichte, bevorzugt Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) eingesetzt.^[1] Der Einsatz dieser Reagenzien hat den Nachteil, dass stöchiometrische Mengen Salze wie Lithiumaluminiumhydroxid anfallen, die von den Produkten abfiltriert und aufwändig entsorgt werden müssen. Eine Umfrage aus dem Jahr 2006 unter großen Pharmaunternehmen (AstraZeneca, GlaxoSmithKline, Pfizer) ergab, dass für die reduktive Transformation von Carbonsäurederivaten bei Arzneimitteln ausschließlich klassische und keine katalytischen Reduktionsmethoden zur Anwendung kommen.^[2] Die aktuelle Jahresproduktion aliphatischer Amine als Bulk- und als Feinchemikalien beträgt 1,3 Mio. Tonnen.^[1, 3] Ein einfacher Zugang zu Aminen ist jedoch auch über die Reduktion von Amiden möglich und die Entwicklung geeigneter katalytischer Verfahren würde die Menge salzhaltiger Abfallprodukte signifikant verringern.^[4] Als Reduktionsmittel verwenden katalytische Verfahren elementaren Wasserstoff, der mit einer Jahresproduktion von 600 Milliarden Normkubikmetern hergestellt wird.^[3] Davon werden 70 % in der chemischen Industrie verwendet. Der Einsatz von Wasserstoff als Reduktionsmittel ist atomeffizient und erzeugt im Gegensatz zu den pyrophoren klassischen Reduktionsmitteln keine salzhaltigen Abfälle. Mithilfe heterogener Katalysatoren können Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen und auch Aldehyde und Ketone in vielen Fällen äußerst effizient hydriert werden. Die Reduktion wird umso anspruchsvoller, je geringer die Elektrophilie der Carbonylfunktion ist. Die Reaktivitätsreihenfolge ist in Abbildung 1 nach abnehmender Elektrophilie von links nach rechts dargestellt.^[5] Daraus wird ersichtlich, dass Ester, Carbonsäuren und Amide reaktionsträge C=O-Doppelbindungen enthalten und die Reduktion von Carbonaten und Harnstoffderivaten noch anspruchsvoller ist.



Elektrophilie und Reaktivität der C=O-Bindung

Abbildung 1: Elektrophilie der C=O-Doppelbindung und ihre Reaktivität in der Hydrierung.

Übergangsmetallkomplexe bieten sich als homogene Katalysatoren für die Reduktion anspruchsvoller Carbonsäurederivate an, da ihre Eigenschaften durch Veränderung der Ligandensphäre gesteuert werden können. Die den Gruppen 8 und 9 zugehörigen Übergangsmetalle Ruthenium, Rhodium und Iridium haben sich bereits als effektive Katalysatoren für die Reduktion von Mehrfachbindungen erwiesen und können durch die Wahl des Liganden „maßgeschneidert“ werden.^[6, 7] In vielen Liganden kommen Phosphine als Donoratome zum Einsatz, da sowohl ihre sterischen als auch elektronischen Eigenschaften durch vielseitige chemische Transformationen angepasst werden können.^[8] Die sterischen Parameter können hierbei durch die Größe der Alkyl-, sowie der Arylsubstituenten am Phosphoratom verändert werden. Die elektronischen Eigenschaften können eingestellt werden, indem gezielt elektronenschiebende oder -ziehende Gruppen eingeführt werden.^[9] Zudem kann oftmals die thermische und chemische Stabilität der Metallkomplexe durch den Einsatz mehrzähliger Liganden erhöht werden. Somit stehen dem Chemiker effektive Werkzeuge für die Herstellung und Entwicklung von maßgeschneiderten homogenen Katalysatoren zur Verfügung.

1.2. Stand der Technik

1.2.1. Entwicklung von homogenen Katalysatoren für die Esterhydrierung

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, wird die Reduktion von C-O- und C-N-Bindungen mit abnehmender Elektrophilie der Bindung anspruchsvoller. Aus diesem Grund gelang die erste homogenkatalysierte Esterhydrierung mit aktivierten Esterverbindungen. Grey *et al.* entwickelten 1981 die anionischen Ruthenatkomplexe $K[(Ph_3P)_2Ph_2PC_6H_4RuH_2]$ (1) und $K_2[(PPh_3)_3(Ph_2P)Ru_2H_4]$ und konnten mit Letzterem Methyltrifluoroacetat bei einem Substrat/Katalysatorverhältnis von 200:1 und 90 °C zu 88 % hydrieren (Abbildung 2).^[10, 11] Die Hydrierung führte zu vollem Umsatz, wenn statt des Edukts Methyltrifluoroacetat das höher fluorierte Trifluoroethyltrifluoroacetat eingesetzt wurde. 15 Jahre später führte Elsevier das Ru/Triphossystem (2) als Katalysator für die Esterhydrierung ein, welches sich *in-situ* aus der Katalysatorvorstufe $Ru(acac)_3$ und Triphos bildete und elementares Zink zur Reduktion des dreiwertigen Rutheniums benötigte.^[12, 13]

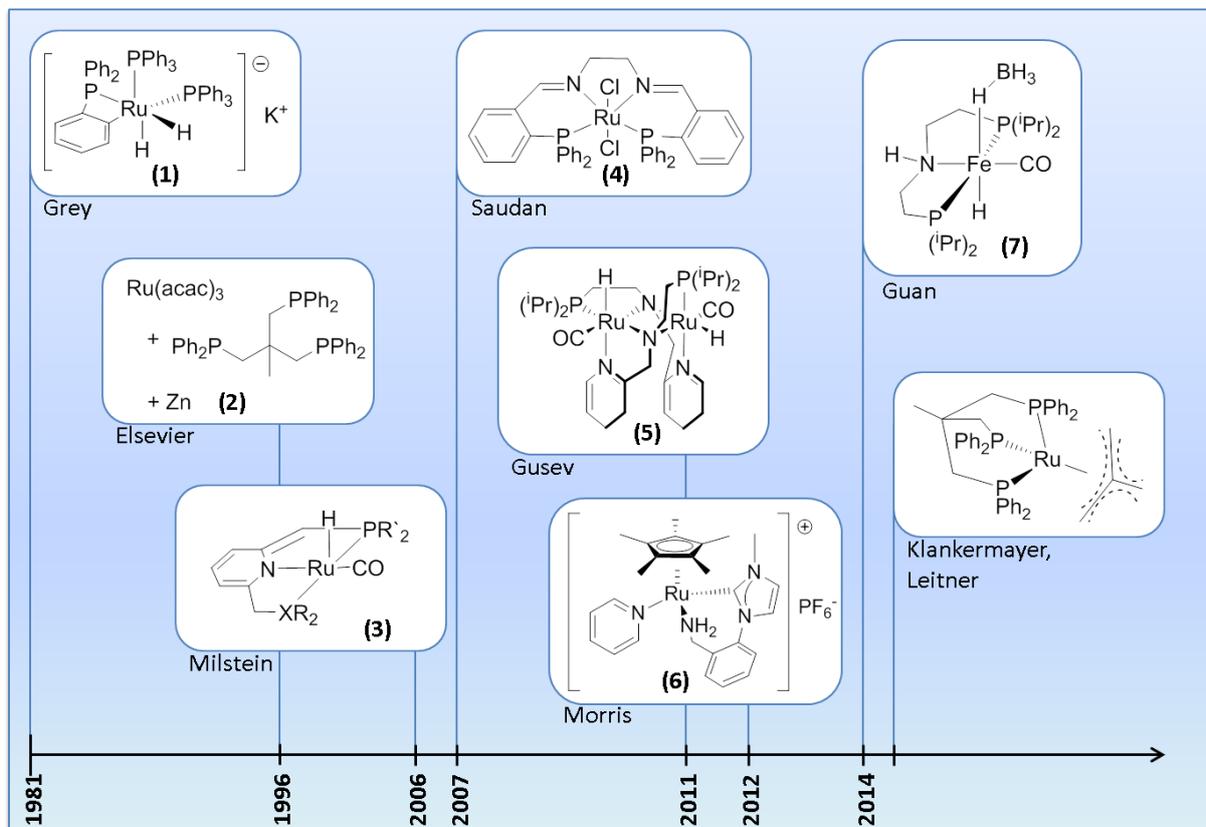
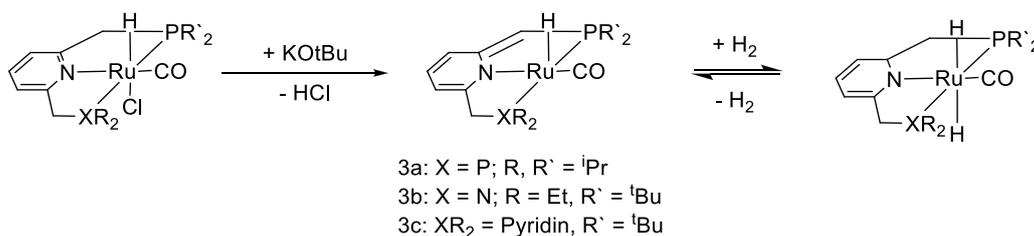


Abbildung 2: Chronologische Darstellung der Entwicklung von homogenen Ru- und Fe-Katalysatoren für die Esterhydrierung.

Besondere Bedeutung erlangte der 2006 von Milstein eingeführte Pincerligand 2-(di-*tert*-butylphosphinomethyl)-6-(diethylaminomethyl)pyridin (PNN) und der daraus hergestellte Chlorohydridkomplex [(PNN)RuHCl(CO)] (3b), zu dessen Aktivierung ein Äquivalent einer starken Base notwendig war (Schema 1).^[14, 15] Der PNN-Ligand im Katalysator 3b weist im Vergleich zu dem Bis-(2,6-(Di-*iso*-propylphosphinomethyl)pyridin) Liganden im Komplex 3a eine höhere Hemilabilität auf. Dadurch konnte die Aktivität des Pincerkomplexes signifikant gesteigert werden. Mit diesem Komplex konnten zum ersten Mal nichtaktivierte Ester wie Ethyl- und Methylbenzoat, aber auch Benzylbenzoat und Dimethylterephthalat bei moderaten Reaktionsbedingungen mit vollständigen Umsätzen zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Milstein und Mitarbeiter entwickelten, basierend auf dem oben genannten Liganden, einen optimierten Bipyridinderivat-Rutheniumkomplex (BPy-^tPNN, 3c), welcher analog zu den PNN-Pincer-komplexen durch die Zugabe von Base aktiviert wird. Mit dem Bipyridinderivat konnten Amide durch eine C-N-Bindungsspaltung in die entsprechenden Amine und Alkohole überführt werden, wobei keine C-O-Bindungsspaltung zu sekundären Aminen beobachtet werden konnte.^[16]



Schema 1: Aktivierung des Milsteinkatalysators [(BPy-^tPNN)RuHCl(CO)] durch Deprotonierung/De-aromatisierung des Ligandenrückgrates.

Der Komplex erlaubte ebenfalls die direkte Hydrierung von Harnstoffderivaten zu Aminen und Methanol, welche die anspruchsvollste Klasse der C=O-Bindungshydrierung darstellt.^[17] Durch den Austausch der Di-*tert*-butylphosphingruppe durch einen *N*-heterozyklischen Carben(NHC)-Donor konnte die Aktivität des Rutheniumkomplexes weiter gesteigert werden.^[18] Die Anwendung der Pincerkomplexe wurde anschließend von Milstein auf die Hydrierung von Glycolid und Lactid ausgeweitet.^[19] Saudan *et al.* beschrieben im Jahr 2007 einen Rutheniumkomplex mit einem tetradentaten PNNP-Pincerliganden (4), der ebenfalls durch die Zugabe von Natriummethanolat (NaOMe) als Base aktiviert werden muss. Der Katalysator hydriert die untersuchten Ester bei 100 °C und 50 bar Wasserstoff mit *Turnover Numbers* (TON = n(Produkt)/n(Katalysator)) von ca. 2000 und einer *Turnover Frequency* ([TOF] = TON/Reaktionszeit = h⁻¹) zwischen 800 und 2000 h

¹.^[20] Mithilfe des Komplexes konnten ungesättigte Ester in die entsprechenden ungesättigten Alkohole überführt werden, ohne dass signifikante Mengen der C=C-Doppelbindung hydriert wurden. Zhou *et al.* erzeugten eine Reihe von PNNP- und PNNN-Pincerliganden auf der Basis der Bipyridinstruktur und stellten mit ihnen Dichloridkomplexe analog zu dem von Saudan und Mitarbeitern her.^[21] Mit den Komplexen konnten sie γ -Valerolacton mit hohem Umsatz zum 1,4-Butandiol umsetzen.

Eine weitere wichtige Klasse von PNP-Pincerkomplexen von Ruthenium und Osmium entwickelte die Arbeitsgruppe von Gusev im Jahr 2011 basierend auf den synthetischen Vorarbeiten von Danopoulos *et al.*^[22] Mit Osmiumkomplexen der Form $[\text{OsH}_4(\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2)]$ konnte 2011 sowohl die dehydrierende Kopplung von Alkoholen zu Estern, als auch die Alkylierung primärer Amine gezeigt werden.^[23, 24] Nur ein Jahr später berichtet die Gruppe über die Modifikation des Liganden $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ durch den Ersatz einer Diisopropylphosphin Donorgruppe durch eine 2-Pyridylfunktion. Mit dem neuen Liganden $\text{PyCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2$ wurden Ruthenium und Osmiumkomplexe erzeugt, die sich mit KO^tBu zu den dimeren Strukturen der Form $[\text{MH}(\text{CO})(\text{PyCH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)]_2$ (M = Ru und Os) umsetzen ließen. Das Ruthenium-Dimer $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PyCH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)]_2$ (5) erzielte bei der Hydrierung von Methylbenzoat eine TON von 18000 bei milden Bedingungen (100 °C, 50 bar H_2). Später ersetzte die Gruppe sowohl die Pyridyl- als auch die verbleibende Diisopropylphosphindonorfunktion durch Diethylsulfid und stellte daraus zunächst den SNS-Pincerliganden und im Anschluss den Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SEt}_2)_2)]$ dar, der durch Zugabe von Base (KO^tBu , KOME) aktiviert werden musste und ebenfalls hohe Aktivitäten in der Esterhydrierung aufwies.^[25] Im Jahr 2010 entwickelte die Gruppe von Morris einen zweiwertigen Rutheniumkomplex mit einem NHC-Liganden (6), der eine primäre Amidonorfunktion enthielt.^[26] Der Komplex hydrierte Acetophenon bei 25 °C und 8 bar H_2 unter basischen Bedingungen mit einer *Turnover Frequency* von 17600 h^{-1} . Später berichteten sie, dass der Rutheniumkomplex auch in der Esterhydrierung Aktivität zeigte. Die Hydrierung von Methylbenzoat verläuft mit einer TOF von 838 h^{-1} .^[27] Drei Jahre später berichteten Beller und Mitarbeiter über die Entwicklung des ersten Rutheniumkatalysators mit einem biscarbenbasierten bidentaten Liganden.^[28] Mit dem Katalysator konnte eine Reihe von aliphatischen und aromatischen Estern in moderaten bis guten Ausbeuten hydriert werden. Die jüngste Entwicklung auf diesem Gebiet versucht die Nutzung von Eisen als Zentralatom zu erschließen

und erste Erfolge von Milstein, Guan (7) und Beller lassen bereits große Fortschritte mit PNP-Pincerkomplexen erkennen.^[29-32]

1.2.2. Die Entwicklung des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysators

Die Übersicht über die Übergangsmetallkatalysatoren im letzten Kapitel zeigte, dass Katalysatoren mit Ruthenium als Zentralatom der geringen Reaktivität von Carbonsäuren, Estern und Amiden begegnen können. In der vorliegenden Arbeit wurden die Ester- und Amidhydrierung mit einem Katalysator, der Ruthenium in Kombination mit dem tridentaten Liganden 1,1,1-Tris(Diphenylphosphinomethyl)ethan (Triphos) enthält, untersucht. Für den Komplex wurden in den letzten Jahren mehrere katalytische Anwendungen gefunden und er wird auch in der vorliegenden Dissertation als Katalysatorleitstruktur eingesetzt, weshalb seine Entwicklungsgeschichte im Folgenden kurz dargestellt werden soll.

Die katalytische Aktivität zweiwertiger Rutheniumkatalysatoren mit Phosphinliganden wurde bereits im Jahre 1981 entdeckt und beschrieben. Damals beschrieben Pez/Grey und 1983 Halpern *et al.* die katalytische Hydrierung von Anthracen mit $K[RuH_2(PPh_3)_2(PPh_2C_6H_4)]$.^[11, 33] Während den Untersuchungen konnte die katalytisch aktive Spezies nicht identifiziert werden, obwohl Halpern die Isolierung der facial koordinierten Spezies $K[RuH_3(PPh_3)_3]$ unter 1 bar Wasserstoffatmosphäre gelang. Das mangelnde Verständnis der katalytischen Abläufe veranlasste Sorato und Venanzi zur genaueren Analyse der aktiven Spezies.^[34] Aufgrund der beobachteten facialen Koordinationsgeometrie wählten sie den Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, der ausschließlich faciale Rutheniumkomplexe bildet. Aus zweiwertigen Chloridkomplexen stellten sie unter Dehydrierung von Isopropanol in Gegenwart von Kaliumhydroxid verschiedene Dihydridkomplexe her, die im Verlauf dieser Dissertation ebenfalls beobachtet wurden (Abbildung 3).^[35] Sorato und Venanzi nahmen an, dass es sich bei den Hydridspezies um die aktive Spezies des Komplexes handelte, führten jedoch keine Hydrierungen unter Verwendung der dargestellten Komplexe durch.

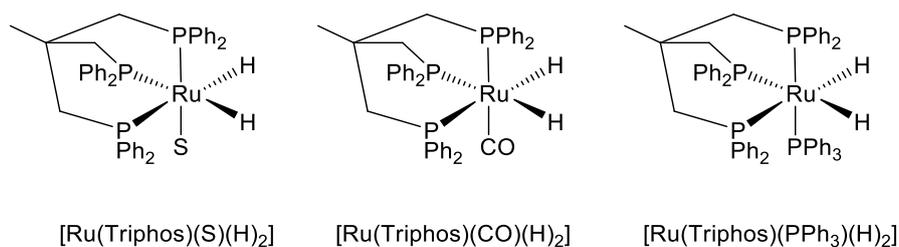


Abbildung 3: Oktaedrische Dihydridkomplexe mit einem Lösungsmittel- (S = Solvensmolekül), einem Carbonyl- und einem Triphenylphosphinliganden.

Im Jahr 1997 berichteten Elsevier und Teunissen über die erste katalytische Hydrierung eines nichtaktivierten Esters unter Einsatz des Ruthenium/Triphos-Systems.^[13] Als Katalysatorvorstufe wurde $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ verwendet und in Gegenwart von Triphos durch die Zugabe von elementarem Zink zum zweiwertigen $[\text{Ru}(\text{Triphos})]^{2+}$ -Fragment reduziert. Bei 100 °C in Gegenwart von 70 bar H_2 war es mit dem Katalysator möglich, Dimethylmalat zu Ethylenglycol mit einer Turnover Number von 857 zu reduzieren. Ein Jahr später veröffentlichten Elsevier und Teunissen ihre Arbeiten zur Verbesserung des Katalysatorsystems. Sie zeigten, dass der Wechsel des Lösungsmittels von Methanol zu 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-*iso*-propanol und die Anwesenheit von ca. 10 Mol-% Triethylamin bzgl. des Substrates zu einer signifikanten Verbesserung der Katalysatoraktivität führten.^[12] Auf diese Weise konnten mit dem Ruthenium/Triphos-Katalysator TON's von über 2000 für die Hydrierung von Benzylbenzoat und Dimethylmaleat erhalten werden. In der Arbeit konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die hohe Katalysatoraktivität auf die Umesterung der nichtaktivierten Ester mit dem fluorierten Alkohol zurückzuführen ist.^[10]

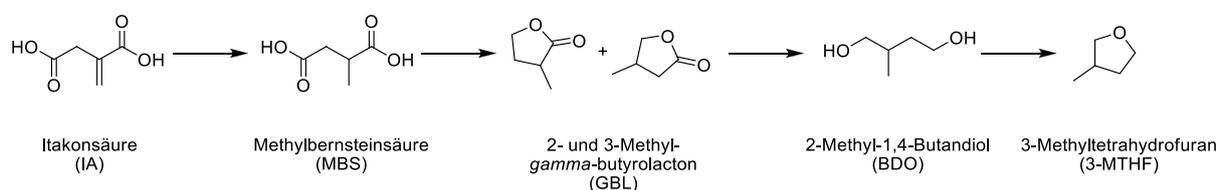


Schema 2: Hydrierung von *N*-Phenylnonamid mit dem Ru/Triphos Katalysator (1 Mol-% Kat., 2 Mol-% Triphos, THF, 40 bar H_2 , 14 h).

Erst zehn Jahre später zeigten Cole-Hamilton und Mitarbeiter die erste homogenkatalysierte Hydrierung von Amidinen zu sekundären Aminen mit dem Ru/Triphos *in-situ* Katalysator (Schema 2).^[36] Der Katalysator setzte bei 164 °C unter einem Druck von 40 bar H_2 das eingesetzte *N*-Phenylnonanamid vollständig um und erzielte eine Selektivität von 99 % zum entsprechenden sekundären Amin. Die Reaktionstemperatur konnte ohne Aktivitäts- und Selektivitätsverlust auf 140 °C gesenkt werden, jedoch wurden bei Temperaturen unterhalb von 120 °C Selektivitätseinbußen durch die vermehrte Bildung des Alkohols aus der C-N-Bindungsspaltung beobachtet. Erst kürzlich berichteten Cole-Hamilton

und Klankermayer/Leitner über die Synthese zahlreicher weiterer Ruthenium(Triphos)-Komplexe und deren Anwendung in der homogenen Amidreduktion. Dabei legten die Autoren ein besonderes Augenmerk auf das Verständnis der sich während der Katalyse bildenden Rutheniumspezies.^[37]

Im Jahr 2010 nutzte Geilen *et al.* das *in-situ* Katalysatorsystems bestehend aus $[\text{Ru}(\text{acac})_3]/\text{Triphos}$ für die homogenkatalysierte Reduktion von Lävulinsäure und Itakonsäure (Schema 3).^[38] Durch die Zugabe einer sauren ionischen Flüssigkeit und Ammoniumhexafluorophosphat konnte Lävulinsäure zu 92 % in den cyclischen Ether 2-Methyltetrahydrofuran umgesetzt werden. Die Veretherung erfolgte durch die säurekatalysierte intramolekulare Kondensation des Hydrierungsproduktes 1,4-Butandiol. In der Hydrierung von Itakonsäure konnte die Schaltbarkeit des Systems demonstriert werden, da die Reaktion bei vollem Umsatz ohne die Zugabe von Säure bei dem Produktalkohol 2-Methyl-1,4-butandiol (93 %) stoppt, während sie durch die Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure und NH_4PF_6 fast ausschließlich 3-Methyltetrahydrofuran (97 %) erzeugt. Eine weitere Besonderheit dieses Katalysatorsystems wurde in der äußerst hohen thermischen Stabilität gefunden, da die Katalysen bei 195 °C unter 100 bar Wasserstoffdruck durchgeführt wurden.



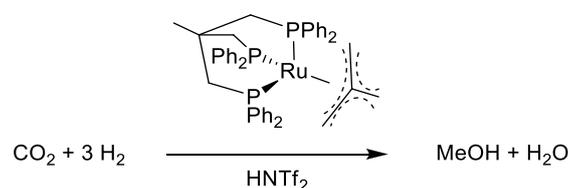
Schema 3: Reaktionskaskade der Hydrierung von Itakonsäure mit dem $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{Triphos}$ -Katalysator

In detaillierten Mechanismusstudien konnten Geilen *et al.* das kationische Fragment $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{H}]^+$ als katalytisch aktive Spezies identifizieren und darauf aufbauend einen plausiblen Reaktionsmechanismus durch DFT-Rechnungen postulieren.^[39] In diesen Arbeiten wurde in der Hydrierung der Dihydridomonocarbonylkomplex $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})(\text{H})_2]$ beobachtet, der 1989 bereits von Sorato beschrieben wurde. Die Mechanismusstudien zeigten, dass der Carbonylkomplex mit Lävulinsäure unter Dissoziation des Carbonylliganden bereits bei Raumtemperatur unter Rückbildung der aktiven Spezies reagiert, sodass der Komplex keine inaktive Spezies in der Carbonsäurehydrierung darstellt.

2012 gelang es den Gruppen von Klankermayer und Leitner erstmals, mit der Synthese von $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ (TMM = Trimethylenmethan = $[\text{C}(\text{CH}_2)_3]^{2-}$) eine definierte Vorstufe für die aktive $[\text{Ru}(\text{Triphos})]^{2+}$ Spezies zu synthetisieren.^[40, 41] Der zweiwertige Rutheniumkomplex konnte über die Reaktion von Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{cod})(2\text{-methylallyl})]$) mit dem Liganden Triphos hergestellt werden. Der Komplex stellt für mehrere Reaktionen eine geeignete Katalysatorvorstufe dar, die im folgenden Kapitel genauer beschrieben werden.

1.2.3. Katalytische Anwendungen des $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ -Katalysators

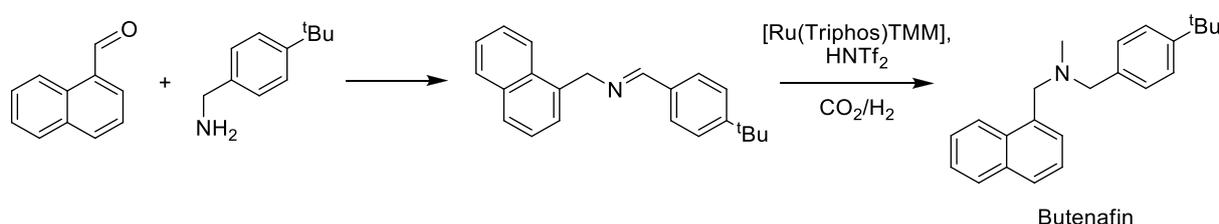
Die gute Zugänglichkeit des $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ -Komplexes vereinfachte die Anwendung des Ruthenium/Triphos-Systems in der Katalyse und die Katalysatorvorstufen mussten nicht mehr durch die Zugabe externer Reduktionsmittel reduziert werden.^[13] Mithilfe des $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ -Katalysators gelang es Klankermayer und Leitner durch homogene Katalyse, Kohlenstoffdioxid ohne den Einsatz von Aminen mit Wasserstoff zu Methanol und Wasser zu reduzieren (Schema 4).^[41]



Schema 4: Schematische Darstellung der CO_2 -Hydrierung mit dem $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ -Katalysator.

Die Reaktion erfolgte bei 140 °C mit dem $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ -Katalysator in Anwesenheit äquimolarer Mengen HNTf_2 und die höchste TON betrug 221 bei einem Wasserstoff/ CO_2 -Verhältnis von 3:1. Um die Frage nach dem Reaktionsmechanismus zu klären, wurden kombinierte experimentelle und computerchemische Untersuchungen angestellt. Die kürzlich veröffentlichten Ergebnisse ergaben, dass der Katalysator die Transformation von CO_2 auch in Abwesenheit von zusätzlichen Alkoholen durchführen kann.^[42] Damit ist der $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ -Komplex der erste homogene Katalysator für die direkte Reduktion von CO_2 zu Methanol. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Katalysator in einem Zweiphasensystem bestehend aus 2-MTHF/ H_2O insg. 4 Mal rezyklieren ließ, wobei nach dem 4. Zyklus eine TON von 769 erreicht wurde.

Durch diese Vorarbeiten wurde die Basis für die Verwendung von CO₂ als C₁-Baustein geschaffen. Im Jahr 1970 konnten Haynes *et al.* bereits zeigen, dass Übergangsmetallkomplexe, die mit verschiedenen Phosphinliganden modifiziert waren, in der Lage sind, *N,N*-Dimethylformamid aus Dimethylamin und CO₂ in Gegenwart von Wasserstoff herzustellen.^[43] Die höchsten TONs erreichten sie unter mehrfacher Verwendung der Katalysatorlösungen mit dem Iridiumkomplex [Ir(PPh₃)₂(CO)(Cl)] (TON = 1200), wobei auch [Co(dppe)H] (TON = 1000) und [Cu(PPh₃)₃Cl] (TON = >900) sehr gute Ergebnisse lieferten. Die katalytische Synthese von Dimethylformamid wurde von Noyori *et al.* durch den Einsatz des Rutheniumkomplexes [Ru(PMe₃)₄Cl₂] signifikant verbessert und liefert in überkritischem CO₂ 370000 Mol Dimethylformamid pro Mol Katalysator.^[44] Da sich der Katalysator [Ru(Triphos)TMM] bereits in der CO₂ Hydrierung als aktiv erwiesen hatte, untersuchten Klankermayer und Leitner die Formamidbildung zur einstufigen Direktmethylierung von Aminen.^[45, 46] Bei 150 °C und einem Gesamtdruck von 80 bar (20 bar CO₂, 60 bar H₂) konnte *N*-Methylanilin mit 2,5 Mol-% Katalysator und 5,0 Mol-% HNTf₂ zu 99 % zu *N,N*-Dimethylanilin umgesetzt werden. Das System wurde darauffolgend auf die reduktive Direktmethylierung aromatischer Imine ausgeweitet.^[47] Als Beispiel sei an dieser Stelle der Einsatz des Katalysators zur Methylierung in der Synthese von Butenafin (Schema 5) erwähnt, der den Einsatz klassischer Methylierungsreagenzien überflüssig macht. Butenafin ist ein kommerzieller antimykotischer Wirkstoff, speziell zur Behandlung von Hauterkrankungen. Werden 1-Naphthalenaldehyd und 4-*tert*-Butyl-benzylamin unter oben genannten Bedingungen in Gegenwart von [Ru(Triphos)TMM] zur Reaktion gebracht, kann Butenafin in einer Ausbeute von 60 % gewonnen werden.



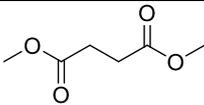
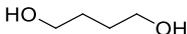
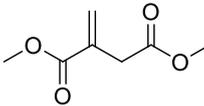
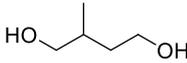
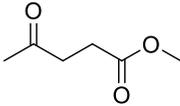
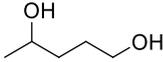
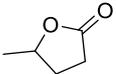
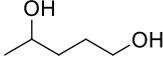
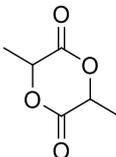
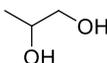
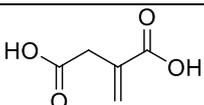
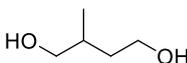
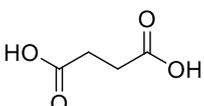
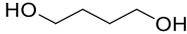
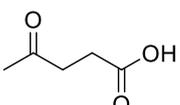
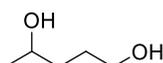
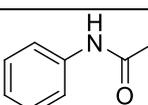
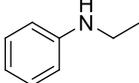
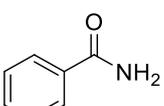
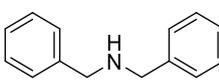
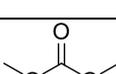
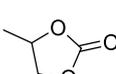
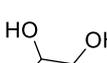
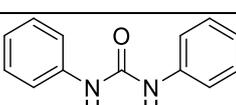
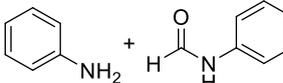
Schema 5: Herstellung von Butenafin durch Direktmethylierung mit CO₂ und [Ru(Triphos)TMM].

Erst kürzlich berichteten Klankermayer und Leitner über die homogenkatalytische Hydrierung von Estern und Amiden mithilfe des [Ru(Triphos)TMM]-Komplexes. Die Hydrierung von Dimethylsuccinat führte selektiv zur Bildung von 1,4-Butandiol (Tabelle 1, Eintrag 1), wobei beide Carbonsäurefunktionen hydriert wurden. Auch Dimethylitakonit (Eintrag 2) bildet das entsprechende 4-Methyl-1,3-Butandiol nach der Hydrierung beider Ester-Funktionalitäten und der C=C-Doppelbindung. Die Ketongruppe im Levulinsäuremethylester (Eintrag 3) wurde ebenfalls hydriert und ergab 1,4-Butandiol.

Die cyclischen Ester γ -Valerolacton (Eintrag 4) und D,L-Lactid (Eintrag 5) konnten zu den entsprechenden Alkoholen umgesetzt werden. Auch Itakonsäure (Eintrag 6), Bernsteinsäure (Eintrag 7) und Levulinsäure (Eintrag 8) wurden analog zu den Esterverbindungen bei höheren Temperaturen reduziert. Die Reduktion von *N*-Acetanilid (Eintrag 9) führte selektiv zur Spaltung der C=O-Bindung unter Ausbildung von *N*-Ethylanilin. Benzamid (Eintrag 10) bildete selektiv das Dibenzylamin nach vollständigem Umsatz.

Mit dem Komplex gelang auch die Hydrierung der anspruchsvollen Carbonatverbindung Dimethylcarbonat (Eintrag 11) zu Methanol. Die Reduktion des cyclischen Propylencarbonats (Eintrag 12) ergab 1,2-Propandiol in hoher Selektivität und Ausbeute. Darüber hinaus konnte Diphenylharnstoff (Eintrag 13) reduziert werden und ergab abhängig vom Säureadditiv entweder Anilin und *N*-Phenylformamid oder Anilin und Methyl-/Dimethylanilin als Nebenprodukte.^[48]

Tabelle 1: Ausgewählte Beispiele von Carbonsäuren, Estern, Amiden, Carbonaten und Harnstoffen, die mit dem [Ru(Triphos)TMM] Katalysator hydriert wurden.

Eintrag	Klasse	Substrat	Produkt
1			
2			
3	Ester		
4			
5			
6			
7	Carbonsäuren		
8			
9	Amide		
10			
11	Carbonate		$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$
12			
13	Harnstoffe		

1.3. Reaktionsmechanismus der homogenen Esterhydrierung mit [Ru(Triphos)TMM]

Die Basis der Mechanismusuntersuchungen der Esterhydrierung mit dem [Ru(Triphos)TMM]-Komplex als Katalysator ist der von Klankermayer und Leitner vorgeschlagene Katalysemechanismus aus Abbildung 4. Es handelt sich um den additivfreien Katalysezyklus unter neutralen Bedingungen, der bereits zuvor in der Dissertation von Thorsten vom Stein veröffentlicht wurde.^[49] Der kationische Mechanismus der Carbonsäurehydrierung ist Teil der Dissertation von Frank Geilen und wurde ebenfalls bereits publiziert.^[39]

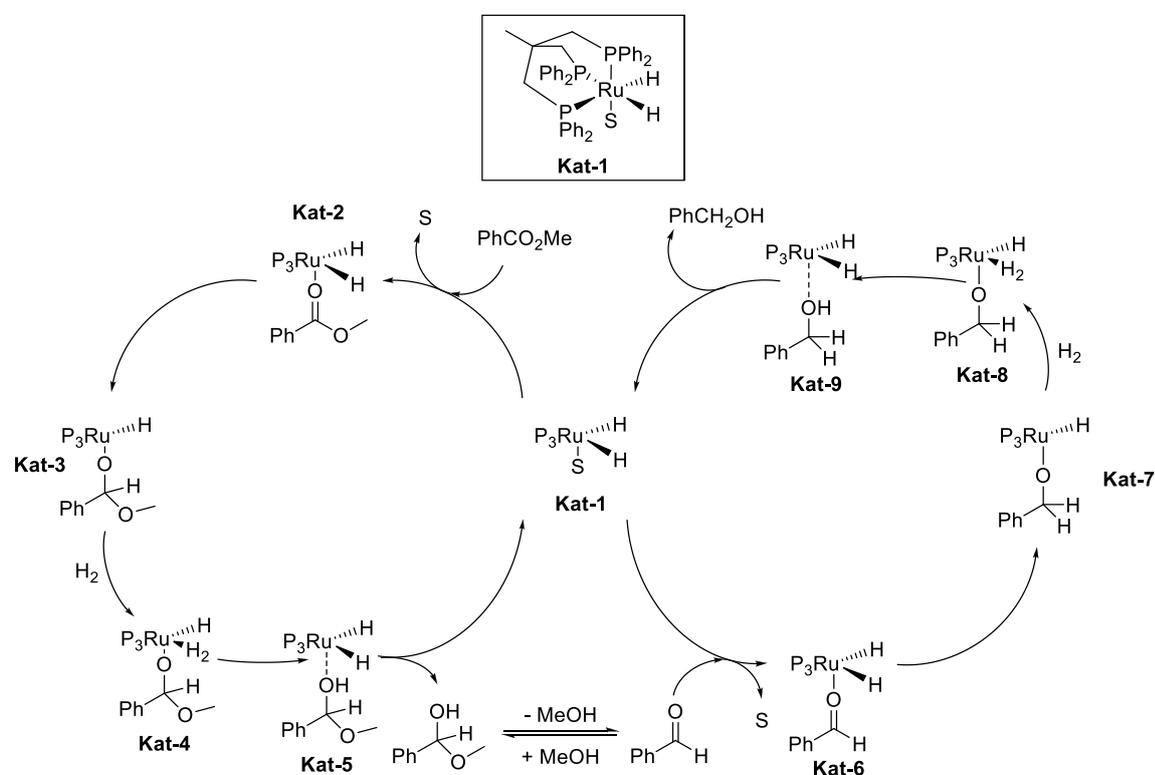


Abbildung 4: Katalysezyklus der Esterhydrierung mit Methylbenzoat als Modellssubstrat berechnet durch DFT-Kalkulationen (P₃ = Triphos; Katalysezyklus wurde untenstehender Veröffentlichung entnommen).

Der erste Schritt des Mechanismus¹ ist die Aktivierung des Komplexes unter Bildung des Dihydridkomplexes **Kat-1**. Die Substitution des Lösungsmittelmoleküls (S) durch das Substratmolekül Methylbenzoat führt zur Bildung der Substratspezies **Kat-2**. Durch eine

¹ Der Katalysezyklus wurde bereits veröffentlicht und wurde folgender Veröffentlichung entnommen: T. vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13217-13225. Im Detail wird er in der Dissertation von Thorsten vom Stein erörtert.

migratorische Insertion findet der Transfer eines Hydridliganden auf die Carbonylfunktion des Methylbenzoats statt, sodass sich die Monohydridalkoxyspezies **Kat-3** bildet. Die freie Koordinationsstelle wird unter katalytischen Bedingungen durch ein nichtklassisches Hydrid unter Ausbildung der Spezies **Kat-4** besetzt. Das koordinierte nichtklassische Hydrid überträgt ein Proton in einer σ -Bindungsmetathese auf das koordinierte Hemiacetal und bildet **Kat-5**. Das Hemiacetal reagiert unter Abspaltung von Methanol zum Benzaldehyd, welches wieder an die aktive Spezies **Kat-1** unter Ausbildung der Spezies **Kat-6** koordiniert. Auf das koordinierte Benzaldehyd wird wieder ein Wasserstoffäquivalent übertragen und die übrigen Schritte (**Kat-7** bis **Kat-9**) verlaufen in ähnlicher Weise wie oben beschrieben. Letztendlich dissoziiert der Benzylalkohol und die aktive Spezies **Kat-1** wird zurückgebildet. In diesem Zyklus wurde das *Turnover* bestimmende Intermediat als **Kat-7** bestimmt. Der *Turnover* bestimmende Übergangszustand liegt zwischen **Kat-4-Kat-5** und stellt die H-H-Bindungsspaltung am Komplex dar. Wie bereits veröffentlicht wurde, beträgt die berechnete Aktivierungsbarriere 25,4 kcal/mol in THF und stimmt gut mit der Aktivierungsenergie von 28,1 kcal/mol überein, die aus der experimentell ermittelten TOF (41 h^{-1}) berechnet wurde. Da die Transformationen der Moleküle direkt am Metallzentrum und damit in der inneren Koordinationssphäre des Komplexes ablaufen, entspricht der Zyklus einem *inner-sphere*-Mechanismus.^[50] Typischerweise werden hohe Drücke und Reaktionstemperaturen bei Katalysen benötigt, die nach einem *inner-sphere*-Mechanismus verlaufen.^[51] Viele der in Kapitel 1.2.1 beschriebenen Esterhydrierungskatalysatoren nutzen einen kooperativen Effekt ihrer Liganden, der die heterolytische Bindungsspaltung von Wasserstoff stark vereinfacht. Deshalb können polare Bindungen mit diesen Katalysatoren bei mildereren Bedingungen reduziert werden als unter Verwendung klassischer *inner-sphere*-Katalysatoren.

Um den Katalysemechanismus zu untermauern, werden in Kapitel 3 NMR-spektroskopische Untersuchungen zu den einzelnen Teilreaktionen (Aktivierung, Substratanlagerung) beschrieben. In den Reaktionslösungen typischer Esterhydrierungen finden sich im Wesentlichen die in Abbildung 5 dargestellten Katalysatorspezies wieder. Die Bildung der beiden Carbonylkomplexe auf der linken Seite wird in Kapitel 3.6 genauer untersucht. Ein Ruthenium-Dimer wurde bereits in den Untersuchungen von Cole-Hamilton und Klankermayer/Leitner beobachtet und Kontrollexperimente zeigten, dass es weder in der Amidhydrierung noch in der Hydrierung von Estern aktiv ist. Die Oxidationsstufe dieses Dimers ist noch Gegenstand der aktuellen Forschung. Bisher wird

in der Literatur von einem Ru(I)-Dimer ausgegangen, wobei neutrale oder kationische Ru(II)-Dimere der Form $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\mu\text{-H})_2]_2$ bzw. $[(\text{Ru}(\text{Triphos}))_2(\mu\text{-H})_3][\text{X}]$ (mit X = Anion) nicht ausgeschlossen werden können.^[37, 48] Das Kapitel 3.4 behandelt das Ru-Dimer im Detail und gibt Anhaltspunkte zu dessen Bildung und Bedeutung in der homogen-katalysierten Esterhydrierung.

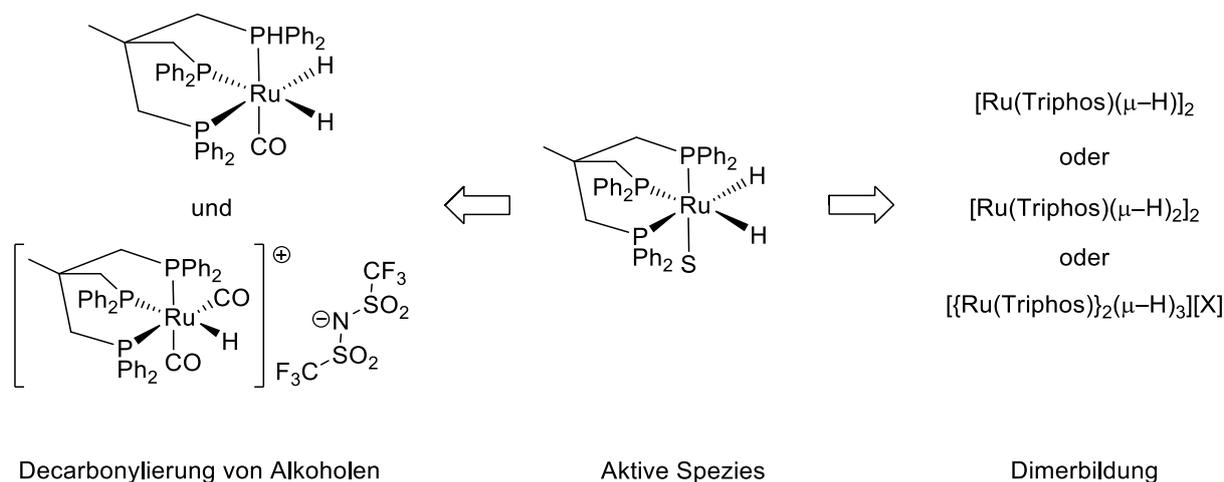


Abbildung 5: Der Mono- und Dicarboxylkomplex und die Ruthenium-Dimere bilden sich ausgehend von der aktiven Spezies.

Die Bildung des Ru-Dimers hat zur Folge, dass der Katalysator irreversibel deaktiviert und deshalb nicht rezykliert werden kann. Um die Bedeutung der Dimerbildung und der Decarbonylierung zumindest qualitativ einschätzen zu können, wurde in Tabelle 2 eine Übersicht erstellt, in welchen Reaktionen die in Abbildung 5 dargestellten Spezies beobachtet werden können.

In der Ester- und Amidhydrierung wird in der Reaktionslösung nach der Katalyse hauptsächlich das Ru-Dimer beobachtet. Die Carbonylspezies bilden sich bevorzugt bei hoher Alkoholkonzentration. In Gegenwart von CO_2 und HNTf_2 bilden sich ebenfalls signifikante Mengen des Dicarboxylkomplexes $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})_2(\text{H})][\text{NTf}_2]$, welcher neben dem Dimer vorliegt. Der Monocarbonylkomplexes wurde in Gegenwart von HNTf_2 nicht beobachtet.

Die Übersicht ist qualitativer Art und basiert auf Beobachtungen aus den Studien zur Carbonsäure-, Ester-, Amid- und CO_2 Hydrierung.^[37-39, 42, 48] Die Spezies des Katalysators in der Direktmethylierung von Aminen werden gegenwärtig untersucht.²

² Die Katalysatorspezies, welche in der Direktmethylierung von Aminen auftreten, werden in der Dissertation von K. Thenert untersucht.

Tabelle 2: Auftreten des Ru-Dimers und der Mono- und Dicarbonylkomplexe in den verschiedenen katalytischen Transformationen.

Spezies	Ester- Hydrierung	Amid- Hydrierung	CO ₂ - Hydrierung	Direkt- methylierung
Ru-Dimer	✓	✓	✓	✓
[Ru(Triphos)(CO)(H) ₂]	0	0	X	X
[Ru(Triphos)(CO) ₂ H][NTf ₂]	0	0	✓	✓

(✓ = wird beobachtet, 0 = wird nur unter bestimmten Bedingungen beobachtet, X = wird normalerweise nicht beobachtet)

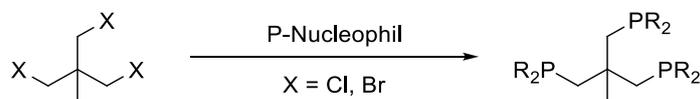
Die qualitativen Ergebnisse in Tabelle 2 geben Anlass zur Untersuchung der Bildungswege und -kriterien der unter Verwendung des Ruthenium/Triphos-Katalysators beobachteten Spezies. Die Dimerbildung stellt den wichtigsten Deaktivierungsweg des Katalysators dar.

1.4. Synthese von Triphos-Liganden

Nachdem die Bildung des Ru-Dimers als zentraler Deaktivierungsweg identifiziert wurde, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung und Vermeidung dieser Spezies. Dazu sollen synthetische Modifikationen an dem Triphos-Liganden zur Erhöhung der sterischen Abschirmung führen. Die höhere Abschirmung soll die Dimerbildung verhindern oder zumindest das Dimer destabilisieren, um eine Reaktivierung zu ermöglichen. Bei dieser Veränderung des Liganden muss aber weiterhin die Koordination des Substrates ermöglicht werden. Im einfachsten Fall enthält der tridentate Phosphin-Ligand auf Basis der Triphosstruktur drei Diphenylphosphine (R-PPh₂). Diese gleichartig substituierten Triphos-Liganden sind über verschiedene Synthesestrategien zugänglich. Hier soll eine kurze Übersicht über die wichtigste Syntheseroute zu gleichartig substituierten Triphos-Liganden aufgeführt werden. Eine detaillierte Übersicht über den Stand der Technik der Triphossynthese wurde von Huttner, Strittmatter und Sandhöfner als Buchartikel veröffentlicht.^[52] Der Ligand „Triphos“ wird in der Literatur zum ersten Mal im Jahr 1962 erwähnt. Hewertson und Watson berichteten über eine Syntheseroute, die das benötigte Phosphornucleophil in flüssigem Ammoniak bei -75 °C in Gegenwart elementaren Natriums erzeugt.^[53] Da die Reaktion zwischen Natriumdiphenylphosphid und

1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (im Folgenden als „Trichlorid“ bezeichnet) nur langsam erfolgte, wurde Ammoniak verdampft und die Reaktion in siedendem Tetrahydrofuran vervollständigt.

Die Entwicklung einer alternativen Syntheseroute durch Kabachnik und Huttner machte den Einsatz giftiger (Ammoniak) und pyrophorer (Natrium) Reagenzien überflüssig. Die modifizierte Synthese beruht auf den Arbeiten von Kabachnik *et al.* aus dem Jahre 1986, die die Erzeugung von Phosphornucleophilen in Dimethylsulfoxid vorsieht. Zur Deprotonierung der sekundären Phosphine wurden Alkalibasen eingesetzt, die aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in DMSO die Beimengung von Wasser erforderten.^[54] Huttner und Mitarbeiter erkannten, dass die Zugabe einer in DMSO löslichen organischen Base wie Kalium-*tert*-butanolat den Einsatz von wässriger Alkalibase überflüssig macht und vereinfachten dadurch die Darstellung der Phosphornucleophile.^[55] Das Standardprotokoll nach Huttner in Schema 6 sah die Bildung des Phosphornucleophils durch die Deprotonierung eines sekundären Arylphosphins (H₂PAR₂) mittels Kalium-*tert*-butanolat zum Kaliumdiarylphosphids (K₂PAR₂) vor. In die Lösung wurde das Trichlorid tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionslösung sollte im Anschluss für 10 Stunden bei 100 °C gerührt werden.

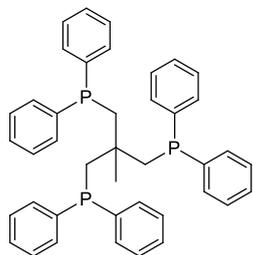


Schema 6: Verallgemeinerte schematische Darstellung der Triphossynthese (R = organischer Rest).

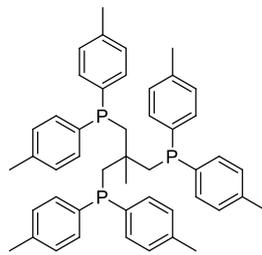
Die intensive rote Färbung der Kaliumdiarylphosphide kann qualitativ zur Verfolgung des Reaktionsfortschrittes genutzt werden, da sich die Lösung durch den Verbrauch des Phosphids entfärbt. Die Aufarbeitung der Syntheselösung erfolgte unter Sauerstoffausschluss durch wässriges Ausfällen des Triphos-Liganden und anschließender Extraktion der wässrigen DMSO Phase mit Ethern. Die Produkte konnten in der Regel durch das Umkristallisieren aus bzw. Waschen in siedendem Ethanol aufgereinigt werden.^[55]

Auf diese Weise konnten Huttner *et al.* eine Vielzahl gleichartig substituierter Triphos-Liganden darstellen (Abbildung 6). So konnte Triphos-Tol (1,1,1-Tris(di(4-methylphenyl)phosphinomethyl)ethan) und der einfach *meta*-substituierte Triphos-*meta*-Tol Ligand dargestellt werden. Das Phosphin mit paraständigen *tert*-Butylgruppen an den Aromaten führt zum Triphos-^tBuPh-Liganden und auch die Einführung von *para*-ständigen Methoxygruppen zum Triphos-An (An = Anisyl) konnte gezeigt werden. Schließlich ge-

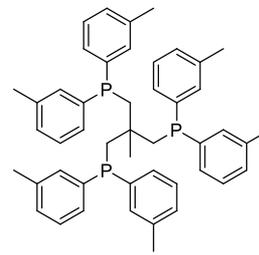
lang es der Arbeitsgruppe, die sterisch anspruchsvollen Phosphine Di-1-naphthylphosphin und Dibenzophospholan zur Reaktion zu bringen. Auf diese Weise konnten der Triphos-Naphthyl- und im letzten Fall der Triphos-dbp Ligand dargestellt werden.

**Triphos**^[53]

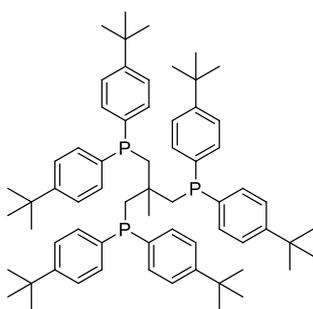
1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan

**Triphos-Tol**^[55]

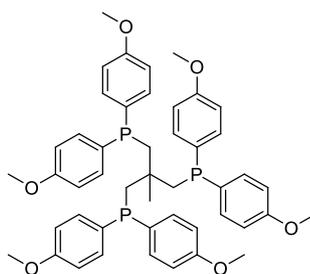
1,1,1-Tris(di-4-methylphenylphosphinomethyl)ethan

**Triphos-meta-Tol**^[55]

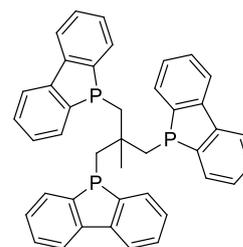
1,1,1-Tris(di-3-methylphenylphosphinomethyl)ethan

**Triphos-tBuPh**^[55]

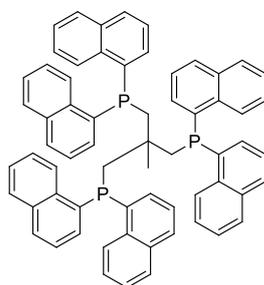
1,1,1-Tris(di(4-tert-butylphenyl)phosphinomethyl)ethan

**Triphos-An**^[55]

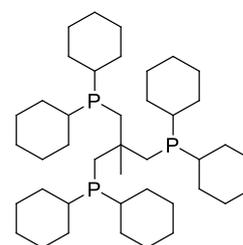
1,1,1-Tris(di(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl)ethan

**Triphos-dbp**^[55]

1,1,1-Tris(dibenzo-phospholylmethyl)ethan

**Triphos-Naphthyl**^[55]

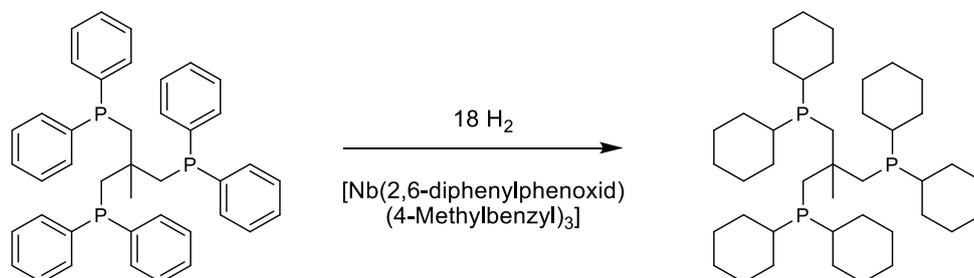
1,1,1-Tris(di(1-naphthyl)phosphinomethyl)ethan

**Triphos-Cy**^[56]

1,1,1-Tris(dicyclohexylphosphinomethyl)ethan

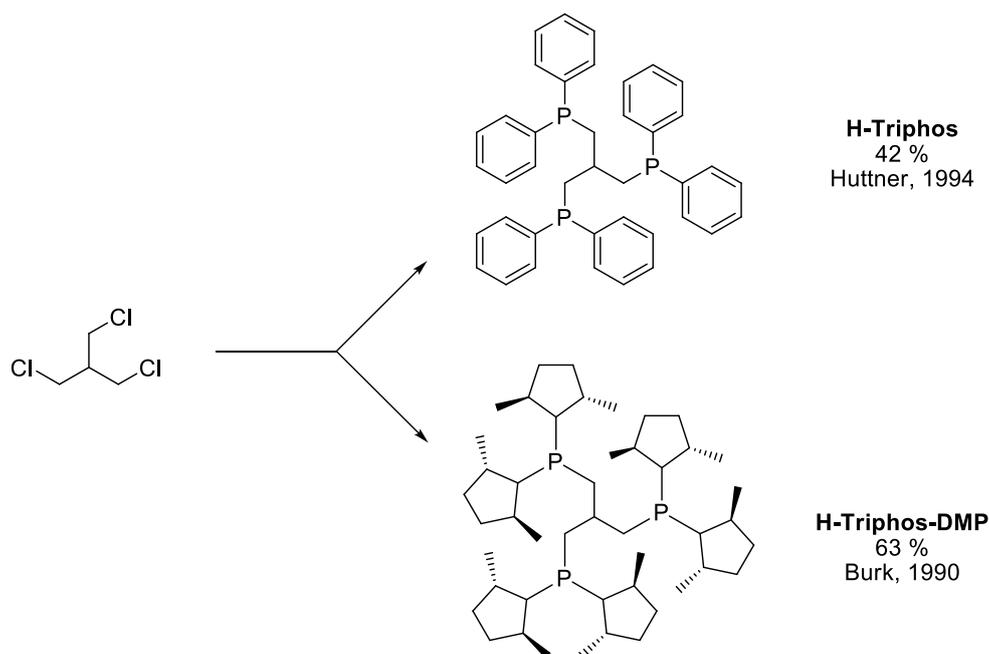
Abbildung 6: Literaturbekannte Triphos-Liganden und deren Abkürzung in der vorliegenden Arbeit.

Die Synthese von Triphos-Cy mit 6 Cyclohexylresten (Schema 7) erfolgte nicht nach dem Protokoll von Huttner, sondern durch die Hydrierung der Aromaten des herkömmlichen Triphos-Liganden durch einen homogenen Niobkatalysator der Form $[\text{Nb}(\text{2,6-Diphenylphenoxid})(\text{4-Methylbenzyl})_3]$.^[56]



Schema 7: Hydrierung von Triphos zum gesättigten Triphos-Cy, katalysiert durch einen homogenen Niobkatalysator.^[56]

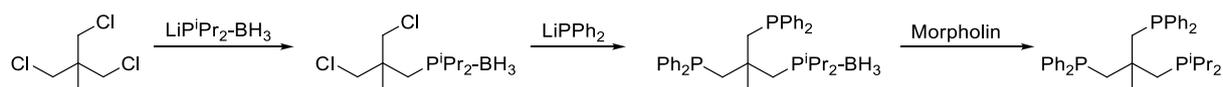
Der Triphos-Cy Ligand ist der einzige bekannte Triphosabkömmling mit drei sterisch anspruchsvollen alkyliischen Resten. Neben Triphos-Cy gibt es außerdem den mit drei Dimethylphosphingruppen substituierte Triphos-Me Liganden.^[57] Im Jahr 1980 berichtete bereits Bianchini über die Verwendung von „Etriphos“ (1,1,1-Tris(diethylphosphino)ethan), jedoch wurde die Synthese nicht veröffentlicht.^[58] Eine Vielzahl von Verbindungen mit gleichartigen oder unterschiedlichen Substitutionsmustern mit arylischen sekundären Phosphinen ist literaturbekannt, während die Einführung stark basischer Alkylphosphine über die erwähnte nucleophile Substitution lange unbekannt war. Im Jahr 1990 berichteten Burk und Harlow, dass die Reaktion zwischen dem Trichlorid und dem entsprechenden Nucleophil des Dimethylphospholans nicht möglich ist.^[59] Bei dem Versuch entstand größtenteils das P-P-gekoppelte Diphospholandimer, welches aus einem vorhergegangenen Halogen-Metallaustausch des Kaliumphosphids mit der Trichloridvorstufe stammt. Es stellte sich heraus, dass die Reaktion zum Erfolg führt, wenn anstelle des 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan 1,1,1-Tris(chlormethyl)methan eingesetzt wurde.^[60]



Schema 8: Die ersten Liganden auf Basis der H-Triphosstruktur.

Aufgrund des Protons anstelle der Methylgruppe im Rückgrat der Triphosstruktur wird im Folgenden von „H-Triphos“-Liganden gesprochen. Auf diese Weise konnten zwei neuartige Liganden auf Basis der Triphosstruktur erhalten werden (Schema 8). Der Einsatz des stark basischen Dimethylphospholans führte zur Bildung des 1,1,1-Tris(dimethylphospholanylmethyl)ethan (H-Triphos-DMP) in 63 % Ausbeute. Der Ligand wurde später erfolgreich für die asymmetrische C=C- und C=O-Hydrierung eingesetzt.^[61] Im Jahr 1994 konnten Huttner und Mitarbeiter auf der Grundlage dieser Synthese die Kopplung zwischen Lithiumdiphenylphosphid und dem H-Triphos Rückgrat zum 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan mit einer Ausbeute von 42 % zeigen.

Erst kürzlich gelang Tuczek und Mitarbeitern die Einführung eines Diisopropylphosphinrests in die Triphosstruktur.^[62] Die Arbeitsgruppe verwendete dabei das borangeschützte Lithiumsalz von Diisopropylphosphin (Schema 9). Es wurde beobachtet, dass selbst ein Überschuss (2 Äquivalente) des Lithiumdiisopropylphosphid-Boranadduktes nur zur Bildung des Monosubstitutionsproduktes führte. Die Gruppe führte diese Beobachtung auf den großen sterischen Anspruch des Nucleophils bei gleichzeitig hoher sterischer Hinderung des Trichlorids zurück. Die Boranschützung wurde im ersten Schritt benötigt, um das Monosubstitutionsprodukt säulenchromatographisch aufzureinigen zu können, ohne unter Schutzgasatmosphäre arbeiten zu müssen.



Schema 9: Schematische Darstellung der Synthese des Liganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{iso-Pr}))(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$.

Das aufgereinigte Produkt konnte im nächsten Schritt mit Lithiumdiphenylphosphid (2 Äq.) zur Reaktion gebracht werden und lieferte den borangeschützten Triphos-Liganden, der den gemischten Liganden 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(diisopropylphosphinomethyl)ethan durch die Entschützung in Morpholin ergab. Die zuvor gemachten Annahmen zur Reaktivität der Triphosrückgrate wird durch die Beobachtung von Tucek *et al.* gestützt, dass unter Verwendung des H-Triphos Rückgrates eine doppelte Substitution durch Lithiumdiisopropylphosphid möglich ist.

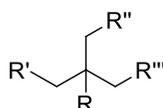


Abbildung 7: Triphos-Grundstruktur mit einem Rest ($\text{R} = \text{H}, \text{C}$) und drei Donorzentren ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}'''$).

Seit der erstmaligen Synthese des Triphos-Liganden im Jahr 1961/1962 durch Hewertson und Watson wurden bis heute 332 Publikationen (davon mehr als ein Drittel in den letzten 10 Jahren) unter Verwendung des Liganden veröffentlicht. Aufgrund vielseitiger Anwendungen^[63] wurden bereits verschiedene Verbindungen auf Grundlage der Triphosleitstruktur aus Abbildung 7 synthetisiert. Wie bereits zuvor diskutiert wurde, führte das Entfernen der Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom zu einer Verringerung der sterischen Hinderung der nucleophilen Substitutionen am Trichlorid ($\text{R} = -\text{H}$), sodass sich mehrere Liganden auf der Grundlage von H-Triphos finden.^[59, 64, 65] Des Weiteren wurden die Phosphordonoratome durch Arsen ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{As}$)^[35, 57] Schwefel ($\text{R}' = \text{SH}, \text{R}'' = \text{R}''' = \text{PPh}_2$)^[66] und Stickstoff/Sauerstoff^[67-70] ersetzt. Es sind ebenfalls vollständig gemischte Triphos-Liganden mit Stickstoff/Phosphor/Schwefel oder Stickstoff/Sauerstoff/Schwefel Donoratomen bekannt.^[71]

Darüber hinaus wurden Derivate mit Cyclopentadienyldonorfunktionen^[72-75] sowie Fluoren- und Indenylresten synthetisiert.^[76] Einen bedeutenden Anteil an der Entwicklung von homogen substituierten Triphos-Liganden hatte die Arbeitsgruppe von Gottfried Huttner, welche neben einigen der bereits erwähnten Derivate die Liganden auch durch die Veränderung der arylischen Substituenten an den Phosphoratomen derivatisierten.^[55] Die Reaktion von Triphos mit elementarem Lithium führt zur selektiven Spaltung einer Phosphor-Phenylbindung unter Ausbildung der Verbindung $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{Li})_3$,

welche wiederum mit Elektrophilen reagiert. Im einfachsten Fall wird das Salz durch die Zugabe von Wasser protoniert und bildet $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PH}(\text{Ph}))_3$, aber auch andere Alkylhalogenide konnten damit zur Reaktion gebracht werden.^[77, 78] Das einzige bekannte fluorierte Derivat wurde von der Arbeitsgruppe Venanzi dargestellt, in dem Di(3-trifluormethylphenyl)phosphin in den Triphos-Liganden eingebracht wurde.^[79, 80]

Zur Immobilisierung des Triphos-Liganden konnte das Rückgrat durch ionische Gruppen modifiziert werden, sodass der Katalysator in einem Zweiphasengemisch eingesetzt werden konnte. Die „Sulphos“ genannte Variante ($\text{R} = -\text{PhCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) wurde von Bianchini im Jahr 1995 veröffentlicht und erfolgreich in der C=C- und C=O-Hydrierung getestet.^[81-85] Durch die Modifikation mit einer Triethoxysilanfunktion ($\text{R} = -(\text{Spacer})-\text{Si}(\text{OEt})_3$) im Rückgrat war es möglich, eine Phosphinitvariante ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = -\text{OPPh}_2$) des Liganden auf eine Silicaoberfläche kovalent zu binden und daraus einen immobilisierten Rutheniumkomplex zu synthetisieren.^[86] Neben der Silanfunktionalisierung konnten Gade *et al.* ausgehend von Pentaerythrol eine Funktionalisierung erreichen, die eine Alkoholfunktion über eine Spacereinheit mit dem Triphos-Liganden verband. Durch die Deprotonierung der Alkoholfunktion konnte der Ligand mittels nucleophiler Substitution in ein Dendrimer eingebaut werden.^[87]

In einer weiteren Klasse von Triphos-Liganden wird das zentrale Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt. Es sind beispielsweise stickstoffzentrierte Derivate des Typs $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{tert-butyl})_2)_3$ und $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Cy})_2)_3$ dargestellt worden.^[88] Wie sich zeigte, ist der sterische Anspruch der Phosphine derart groß, dass die Liganden keine tridentate Koordination mehr eingehen können. Stattdessen bilden sie mehrkernige Komplexe mit den Metallen Molybdän und Wolfram. Die N-Triphos Derivate $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_3$ und $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Et})_2)_3$ wurden später für die Hydrierung von Estern mit dem zuvor beschriebenen *in-situ* System mit $\text{Ru}(\text{acac})_3$ verwendet.^[89] Gade *et al.* stellten im Jahr 2011 ebenfalls N-Triphos Derivate mit Dimethyl- und Diphenylphospholan her und fanden gute Aktivitäten und Selektivitäten in der C=C-Hydrierung von Itakonsäurederivaten.^[90, 91]

1.5. Motivation und Aufgabenstellung

Die hohe Modularität des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysatorsystems erlaubt ein gezieltes maßschneidern des Komplexes für die Anwendung in der homogenen Katalyse. In verschiedenen Transformationen von Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen konnte der Komplex bereits erfolgreich als Katalysator eingesetzt werden. Die wissenschaftliche Herausforderung dieser Doktorarbeit bestand in der Verbesserung der Effektivität des Katalysators, basierend auf dem Verständnis der fundamentalen Komplexreaktivitäten. Die Steigerung der Aktivität wirkt sich dabei nicht nur auf einzelne katalytische Transformationen aus, sondern eröffnet die Möglichkeit, neuartige Transformationen mit dem verbesserten Katalysatorsystem durchzuführen.

In vorangegangenen Studien konnte gezeigt werden, dass der Katalysator zur Bildung eines inaktiven Dimers neigt, wodurch die Aktivität des Systems deutlich eingeschränkt wird. Darüber hinaus ist nur wenig über die Aktivierungs- und Deaktivierungsmechanismen in der Anwendung von [Ru(Triphos)TMM] als Katalysator bekannt. Die Dimerbildung wird bei allen katalytischen Transformationen mit dem [Ru(Triphos)TMM]-Katalysator beobachtet und stellt dessen Hauptdeaktivierungsweg dar. Daher wurde erwartet, dass die Verhinderung oder Einschränkung der Dimerbildung zu einer signifikanten Verbesserung des Katalysatorsystems führt.

Der Ansatz dieser Arbeit zielte darauf ab, eine möglichst hohe Aktivität und Standzeit durch das gezielte maßschneidern des Katalysators zu erreichen. Dabei stellt sich die Frage, auf welche Weise sich die Vergrößerung der Ligandenabschirmung auf die katalytische Aktivität des Komplexes auswirkt. Im Idealfall wird ein Ligand gefunden, dessen sterische Abschirmung zur Vermeidung der Dimerbildung ausreicht und der gleichzeitig zu einer möglichst hohen Aktivität des Katalysators führt. Im Hinblick auf die Synthese durfte aufgrund der gehinderten nucleophilen Substitution an der Neopentylstruktur des Triphosrückgrates der sterische Anspruch der Phosphine nicht zu groß sein. Weiterhin sollte das Verständnis über die Bildung von Carbonylspezies aus dem aktiven Rutheniumkomplex und deren Einfluss auf die Katalysatoraktivität erweitert werden. Somit sollte sich durch Vermeidung der Dimerbildung und der Bildung der Carbonylspezies unter Verwendung von [Ru(Triphos)TMM] ein langzeitstabiler, hochaktiver und -selektiver Katalysator entwickeln lassen. Um den Einfluss der Liganden auf die katalyti-

schen Reaktionen unter realen Bedingungen auszuloten, wurden Hydrierungen am Beispiel von Estern (Methylbenzoat und Dimethylitakonat), Carbonsäuren (Itakonsäure) und Amiden (*N*-Acetanilid) als Verbindungen mit anspruchsvollen polaren Bindungen untersucht.

Aufgabenstellung

Der Katalysator [Ru(Triphos)TMM] weist in seiner aktiven Form eine starke Neigung zur Bildung eines Ruthenium-Dimers auf, welches den irreversiblen Hauptdeaktivierungsweg des Komplexes darstellt und in jeder der in Kapitel 1.2.3 beschriebenen Anwendungen beobachtet wurde. Zudem reagiert der Komplex mit Alkoholen und CO₂ unter Bildung verschiedener Carbonylspezies. Um die gegebenen Limitierungen zu überwinden, lassen sich folgende Aufgaben formulieren:

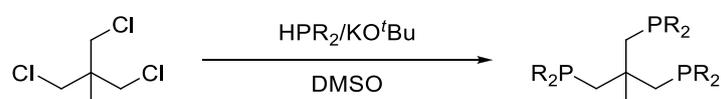
Ziel dieser Arbeit war es,

- den sterischen Anspruch des Triphos-Liganden durch gezielte synthetische Modifikation zu erhöhen, sodass die Liganden eine größere Abschirmung des Metallzentrums bewirken. Aus den Triphos-Liganden sollten neuartige Metallkomplexe der Form [Ru(Triphos)TMM] dargestellt werden. Auf diese Weise sollte die Dimerbildung des Katalysators eingeschränkt werden und ein hochaktiver Katalysator erhalten werden.
- das Verständnis der katalytischen Vorgänge während der Hydrierung von Estern durch die NMR-spektroskopische Untersuchung der Katalysatoren zu vertiefen. Neben der Dimerbildung lag das Hauptaugenmerk auf der Decarbonylierung von Alkoholen, deren Einfluss auf die Katalysatoren bislang nur wenig Beachtung fand. Weiterhin sollten optimale Reaktionsparameter für die Esterhydrierung ermittelt werden.
- den Einfluss der Ligandenmodifikation auf die Hydrierung von Estern und Amiden zu quantifizieren. Dazu sollten Hydrierungen in Autoklaven mit digitalem Druckabnehmer durchgeführt werden, die eine genaue Analyse der Reaktionsverläufe ermöglichen.
- erste Schritte für ein Katalysatorsystem auf der Basis des [Ru(Triphos)TMM]-Komplexes zu entwickeln, welches für die kontinuierliche Hydrierung von Dimethylitakonat bzw. Itakonsäure zu 3-Methyltetrahydrofuran geeignet ist. Dazu sollte der Katalysator in einem Mehrphasensystem eingesetzt werden.

2. Synthese

2.1. Synthese der Triphos-Liganden

Dieses Kapitel behandelt die Synthese der in dieser Dissertation verwendeten Triphos-Liganden. Die Darstellung gleichartig substituierter Triphos-Liganden wurde nach der Methode von Huttner durchgeführt.^[55, 92] Die Synthese erfolgte gemäß Schema 10 und basiert auf einer nucleophilen Substitution durch ein Phosphornucleophil an der chlorierten Triphosvorstufe 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan.



Schema 10: Schematische Darstellung der Synthese von Triphos-Ligandenn nach der Methode von Huttner.^[55, 92]

Das Phosphornucleophil wurde *in situ* durch die Deprotonierung des entsprechenden Diarylphosphins mit Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) in DMSO hergestellt. Dazu wurde das Phosphin mit der Base vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur mit dem Lösungsmittel DMSO versetzt. Nach abgeschlossener Deprotonierung wurde der Reaktionslösung langsam die Triphosvorstufe 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan hinzugefügt. Da die verwendeten arylichen Kaliumphosphide intensiv rot gefärbt sind, ließ sich der Reaktionsfortschritt anhand der Färbung verfolgen. Während der Synthesen zeigte sich, dass das eingesetzte Kaliumphosphid stets im Überschuss (> 3,5 Äq. an Phosphid) eingesetzt werden musste. Bei stöchiometrischer Zugabe des Kaliumphosphids führten bereits kleine Mengen an Wasser und Sauerstoff zur Verringerung des Reaktionsumsatzes. Dadurch lagen nach der Reaktion unvollständig substituierte Verbindungen vor, deren Auftrennung nicht möglich war. Zur Synthese des Triphos-Xyl Liganden mussten vier Äquivalente Phosphin in Bezug auf das Trichlorid eingesetzt werden. Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit sekundärer Phosphide ist die konsequente Anwendung der Schutzgastechnik für eine erfolgreiche Synthese unerlässlich. Ein nachträgliches Hinzufügen von weiterer Base führte nicht zur Deprotonierung des Diarylphosphins, sondern bewirkte Nebenreaktionen des Trichlorids. Deshalb war eine Reaktionsvervollständigung durch die nachträgliche Zugabe von KO^tBu nicht möglich. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit,

jedoch wurden auch Nebenreaktionen begünstigt, die bei Raumtemperatur nur langsam oder gar nicht abliefen. Aufgrund der problematischen Auftrennung der unterschiedlich substituierten Derivate wurde eine langsamere aber selektivere Reaktion bei Raumtemperatur bevorzugt. Im Allgemeinen gelang eine Aufarbeitung und Isolierung eines Liganden nur bei selektiver Reaktion und vollständigem Umsatz. Außerdem ist es erforderlich, die Aufarbeitung an das jeweils eingesetzte Phosphin anzupassen, da das Substitutionsmuster der Phosphine einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit des Liganden in der DMSO/H₂O Phase hat.

Es zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit umso langsamer wurde, je größer der sterische Anspruch des Phosphornucleophils war. In Abbildung 8 sind die sek. Phosphine abgebildet, die in dieser Dissertation zur Synthese verwendet wurden. Die arylischen Phosphine mit einer Substitution in *para*-Stellung konnten erfolgreich zur Reaktion gebracht werden. In der vorliegenden Arbeit konnte eine Syntheseroute zum sterisch anspruchsvollen 1,1,1-Tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphinomethyl)ethans (Triphos-Xyl) unter Verwendung des Bis(3,5-dimethylphenyl)phosphins erarbeitet werden. Im Jahr 1997 wurde Triphos-Xyl von Huttner *et al.* zur Synthese unterschiedlich substituierter tripodaler Liganden und den korrespondierenden Molybdänkomplexen verwendet, jedoch wurde der Syntheseweg nicht beschrieben. J. Strittmatter beschreibt Triphos-Xyl ebenfalls in seiner Dissertation 2005, ebenfalls ohne Hinweise auf dessen Synthese zu geben.^[78, 93, 94]

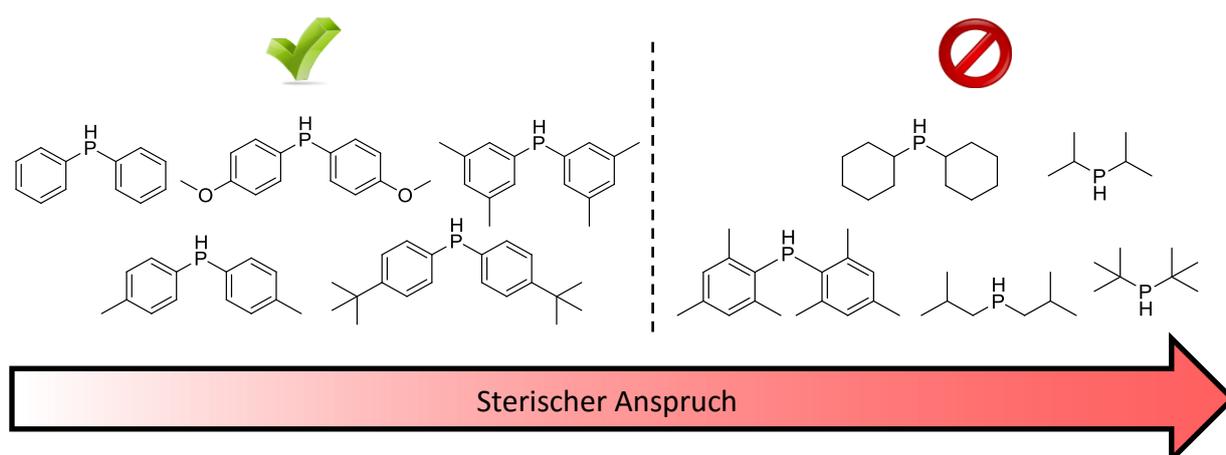


Abbildung 8: Die Synthese von Triphos-Liganden gelang mit den abgebildeten sek. Phosphinen.

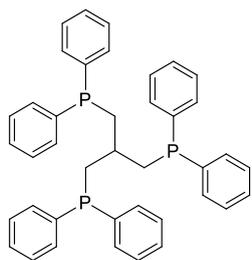
Der Einsatz alkylicher Phosphine und des sterisch anspruchsvollen Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphins führte nicht zur gewünschten Substitution der Chloride und den entsprechenden Liganden. Im Rahmen dieser Dissertation wurde auch die Synthese mit

Dicyclohexyl-, Di-*iso*-propyl, Di-*iso*- und Di-*tert*-Butylphosphin untersucht. In allen Reaktionen wurden ausgeprägte Nebenprodukte beobachtet, die sich meist in einer Feststoffbildung oder Schwarzfärbung der Reaktionslösung bemerkbar machten. Die ^{31}P -NMR-Spektren wiesen viele nicht identifizierte Spezies auf und zeigten, dass keine selektive nucleophile Reaktion mit den erwähnten Phosphiden möglich ist. Die Alkyl-Phosphornucleophile reagieren als starke Basen und führten zu Nebenreaktionen des Trichlorids.^[95] Die Rückbildung der sek. Phosphine konnte über ihre ^{31}P -NMR Signale nachgewiesen werden. Zudem wurde von Burk *et al.* vermutet, dass nach einer Halogen/Metallaustauschreaktion Phosphordimere durch P-P-Kopplungsreaktionen auftreten (Abbildung 9).^[59] Eine *ortho*-Substitution an einem arylischen Phosphin inhibierte die Synthese ebenfalls, wie Versuche mit Di(2,4,6-trimethylphenyl)phosphin und Di(2,6-dimethylphenyl)phosphin zeigten.

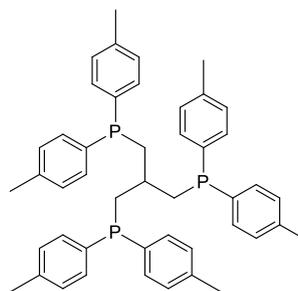


Abbildung 9: Die P-P-Kopplung als Nebenreaktion der Ligandensynthese durch einen Halogen/Metall-austausch mit anschließender nucleophiler Substitution (R = organischer Rest).

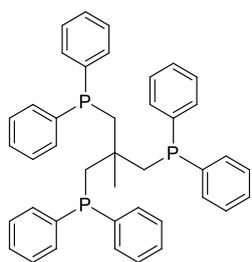
In Abbildung 10 ist die Bibliothek der insgesamt 7 tridentaten Liganden dieser Dissertation abgebildet. Triphos wurde kommerziell erworben, während die Liganden mit 4-Methylphenyl- (Triphos-Tol), 3,5-Dimethylphenyl- (Triphos-Xyl), 4-Methoxyphenyl- (Triphos-An, für Anisyl) und 4-*tert*-Butylphenylresten (Triphos-^tBuPh) über die beschriebene Synthese dargestellt wurden. Die auf Basis des H-Triphos-Rückgrats $\text{HC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ dargestellten Liganden werden im Folgenden als „H-Triphos“-Verbindungen bezeichnet. Neben dem H-Triphos Liganden wurde die Verbindung mit drei *para*-Tolylsubstituenten (H-Triphos-Tol) hergestellt. Die sterischen Eigenschaften der Liganden lassen sich mithilfe der von Tolman aufgestellten Klassifikation nur qualitativ vergleichen, da der Tolman-Raumkegelwinkel nur einzähnige, gleichartig substituierte Phosphinliganden beschreibt.^[9] Der sterische Anspruch der Liganden steigt mit zunehmender Größe der Substituenten und eine Substitution in *meta*-Stellung ist raumerfüllender als eine *para*-ständige Substitution. Diese Überlegungen führen für das Neopentylrückgrat zu folgender qualitativer Reihenfolge des sterischen Anspruches: Triphos < Triphos-Tol < Triphos-An < Triphos-^tBuPh < Triphos-Xyl.



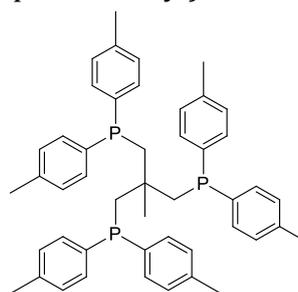
H-Triphos
1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)methan



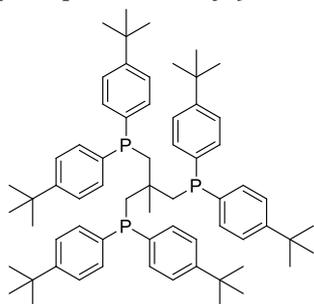
H-Triphos-Tol
1,1,1-Tris(Di(4-Methylphenyl)-phosphinomethyl)methan



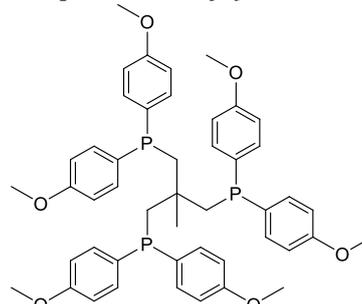
Triphos
1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan



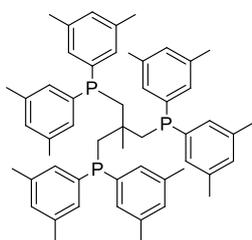
Triphos-Tol
1,1,1-Tris(di(4-methylphenyl)-phosphinomethyl)ethan



Triphos-tBuPh
1,1,1-Tris(di(4-tert-butylphenyl)-phosphinomethyl)ethan



Triphos-An
1,1,1-Tris(Di(4-Methoxyphenyl)-phosphinomethyl)ethan



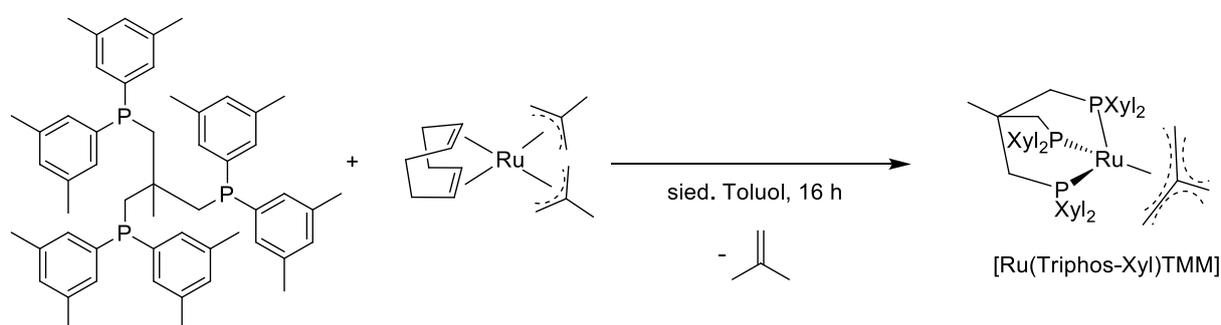
Triphos-Xyl
1,1,1-Tris(di(3,5-(dimethylphenyl)-phosphinomethyl)ethan

Abbildung 10: Ligandenbibliothek aus Triphos- und H-Triphos-Liganden mit den verwendeten Abkürzungen dieser Dissertation.

2.2. Synthese der Trimethylenmethankomplexe

Im Jahr 2013 gelang es, mit der Synthese des [Ru(Triphos)TMM]-Komplexes eine isolierbare Katalysatorvorstufe des Ru/Triphos-Systems zu erzeugen.^[40] Aufgrund seiner hohen Stabilität lässt sich der Komplex einfach handhaben und bietet daher einen idealen Ausgangspunkt für die katalytische Anwendung und das Fundament für belastbare Untersuchungen des katalytischen Verhaltens. Zur Synthese der Trimethylenmethankomplexe als Katalysatorvorstufe wurden die in Kapitel 2.1 beschriebenen Triphos-Liganden eingesetzt.

Die Synthese der Trimethylenmethankomplexe erfolgte durch die stöchiometrische Umsetzung von Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) mit den entsprechenden Triphos-Liganden unter 16-stündigem Erhitzen in siedendem Toluol. In Schema 11 ist die Synthese exemplarisch für den [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplex abgebildet. Im ersten Schritt wurde der Cyclooctadienligand substituiert und infolge der tridentaten Koordination des Triphos bildete sich der TMM-Ligand aus einem der beiden 2-Methylallyl-Liganden durch die Deprotonierung des zweiten 2-Methylallyl-Liganden. Eine vergleichbare Bildung des TMM-Liganden wurde durch die Übertragung eines Protons auf einen Methylat-Liganden bereits beobachtet.^[96, 97] Der Komplex besitzt eine Koordinationszahl von 6 bei einer unveränderten Oxidationsstufe von +II. Es bildeten sich ausschließlich faciale Rutheniumkomplexe, eine meridonal-koodinierte Spezies ist im Verlauf dieser Arbeit nicht beobachtet worden und wird aufgrund der rigiden Neopentylstruktur des Rückgrates nicht erwartet.

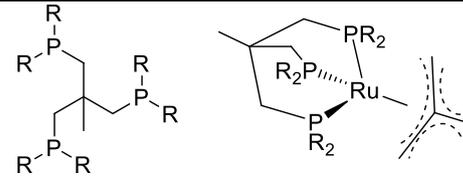
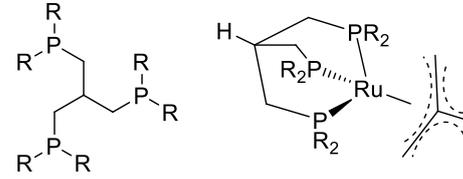


Schema 11: Schematische Darstellung der Synthese der oktaedrischen TMM-Komplexe mit dem Triphos-Liganden.

Unter der Anwendung der oben beschriebenen Synthese konnten alle Liganden in die Rutheniumtrimethylenmethankomplexe überführt werden. Eine Übersicht über die dargestellten Komplexe befindet sich in Tabelle 3 und Einzelheiten zur Synthese der Komplexe

sind dem experimentellen Teil zu entnehmen (Kapitel 6.5). Zur Vereinfachung der Benennung wurden die zuvor eingeführten Abkürzungen auch für die Komplexnomenklatur verwendet. Im Folgenden wird beispielsweise der TMM-Komplex mit 1,1,1-Tris(di(4-methylphenyl)phosphinomethyl)ethan (= Triphos-Tol) als „[Ru(Triphos-Tol)TMM]“ bezeichnet.

Tabelle 3: ^{31}P -NMR Verschiebungen der freien Liganden sowie im TMM-Rutheniumkomplex.

Ligand	R		
		δ (^{31}P -NMR) (in ppm) ^a	
Triphos	-Phenyl ^b	-27.3	34.4
Triphos-Tol	-(4-Methyl)phenyl	-28.0	33.3
Triphos-An	-(4-Methoxy)phenyl	-30.0	31.9
Triphos-^tBuPh	-(4-tert-Butyl)phenyl ^b	-30.5	31.5
Triphos-Xyl	-(3,5-Dimethyl)phenyl	-26.3	32.1
	R		
		δ (^{31}P -NMR) (in ppm) ^a	
H-Triphos	-Phenyl	-23.4	27.0
H-Triphos-Tol	-(4-Methyl)phenyl	-25.4	25.4

^a δ (^{31}P -NMR, CDCl_3 , 243 Hz, 20 °C), ^bAus Veröffentlichung von Huttner.^[92]

Die elektronischen Eigenschaften der Liganden konnten qualitativ anhand der chemischen Verschiebung ihrer ^{31}P -Kerne mittels NMR beschrieben werden. In Tabelle 3 wurden die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Kerne der freien Liganden denen der Komplexe gegenübergestellt. Im Allgemeinen führt eine erhöhte Elektronendichte an den Phosphoratomen zu einer stärkeren magnetischen Abschirmung ihrer Kerne. Das ruft eine Hochfeldverschiebung im NMR-Spektrum hervor, da die Auslenkung der Kernspins aus ihrer Ruhelage im konstanten Magnetfeld eine höhere Energie erfordert. Alkyliche Substitutionen an den aromatischen Resten des Liganden weisen einen positiven induktiven Effekt auf, wodurch eine Hochfeldverschiebung der Phosphorsignale erwartet wird.

Der *para*-ständig monomethylsubstituierte Triphos-Tol ist gegenüber dem Triphos-Liganden mit $\delta (^{31}\text{P}) = -28.0$ ppm um 0.7 ppm hochfeldverschoben. Die *para*-Substitution mit der Methoxygruppe führte durch den stärkeren elektronenschiebenden Charakter zu einer Hochfeldverschiebung auf $\delta (^{31}\text{P}) = -29.9$ ppm. Die *para*-Substitution mit einer *tert*-Butylgruppe im Triphos-^tBuPh führt zur größten ermittelten Hochfeldverschiebung auf $\delta (^{31}\text{P}) = -30.5$ ppm. Experimentellen Befunden zufolge sollten die *meta*-ständigen Substituenten einen geringeren Einfluss auf die Hochfeldverschiebung haben als die *para*-ständigen Substituenten, wie auch für den Triphos-Xyl Liganden mit einer chem. Verschiebung von $\delta (^{31}\text{P}) = -26.3$ ppm beobachtet werden konnte.^[98]

Der H-Triphos-Ligand weist eine chem. Verschiebung von $\delta (^{31}\text{P}) = -23.4$ ppm auf und ist gegenüber dem Triphos-Liganden um 3.9 ppm tieffeldverschoben. Das zeigt, dass der induktive Effekt der Methylgruppe am quartäreren Kohlenstoffatom ebenfalls Einfluss auf die chem. Verschiebung der Phosphoratome nimmt. Auch für das H-Triphos Rückgrat führen die Methylsubstituenten im H-Triphos-Tol zu einer Hochfeldverschiebung auf $\delta (^{31}\text{P}) = -25.4$ ppm.

Durch die Koordination an das zweiwertige Übergangsmetall Ruthenium erfahren die Triphos-Liganden eine Tieffeldverschiebung um ca. 60 ppm auf einen Bereich zwischen 31.5 ppm für [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM] und 34.4 ppm für [Ru(Triphos)TMM]. Durch die Komplexierung der Liganden blieb der Trend der chemischen Verschiebungen der freien Liganden erhalten. Die H-Triphos-Liganden wurden hingegen nur um ca. 50 ppm tieffeldverschoben. Die chem. Verschiebung des [Ru(H-Triphos)TMM]-Komplexes beträgt $\delta (^{31}\text{P}) = 27.0$ ppm und die des [Ru(H-Triphos-Tol)TMM]-Komplexes $\delta (^{31}\text{P}) = 25.4$ ppm.

Der stärkste Einfluss auf die Elektronendichte der Phosphordonoratome stammt vom Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom des Triphosrückgrats. Der Einfluss der Methylgruppe auf die Koordinationsgeometrie wurde im Kapitel 2.3 anhand von Molekülstrukturen aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse tiefergehend erörtert und deren Einfluss auf das katalytische Verhalten in Abschnitt 4.1.1 untersucht.

2.3. Untersuchungen zum Ligandeneinfluss auf die Komplexgeometrie

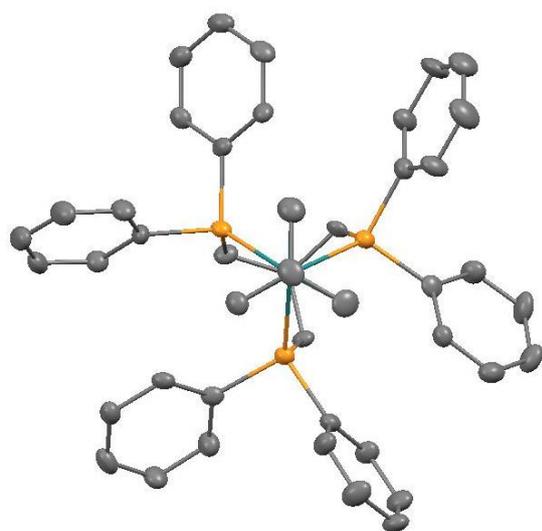
Im vorangegangenen Kapitel wurden die elektronischen Eigenschaften der Liganden anhand der chemischen Verschiebungen ihrer ³¹P-NMR Signale erörtert. Es konnte gezeigt

werden, dass das Substitutionsmuster an den Phosphordonoratomen nur geringen Einfluss auf deren elektronische Eigenschaften hat. In diesem Kapitel soll festgestellt werden, ob die synthetische Modifikation des Triphos-Liganden einen Einfluss auf die Koordinationsgeometrie hat. Zu diesem Zweck wurden Einkristalle der Strukturen von [Ru(Triphos-Tol)TMM], [Ru(H-Triphos-Tol)TMM] und [Ru(Triphos-Xyl)TMM] mittels XRD-Messungen untersucht und mit der bekannten Molekülstruktur³ des [Ru(Triphos)TMM] verglichen.^[48] In Abbildung 11 sind die Molekülstrukturen der Komplexe dargestellt und die Ligandenatome an den Rutheniumzentren wurden in der Farbe Orange markiert. Die Blickrichtung wurde derart gewählt, dass der TMM-Ligand im Vordergrund das Ru-Zentralatom und das dahinterliegende Kohlenstoffatom des Triphos-Liganden verdeckt. Der [Ru(Triphos-Tol)TMM]-Komplex kristallisierte in der chiralen Raumgruppe R3, daher sind die Phosphorpositionen und Kohlenstoffpositionen rotationssymmetrisch.

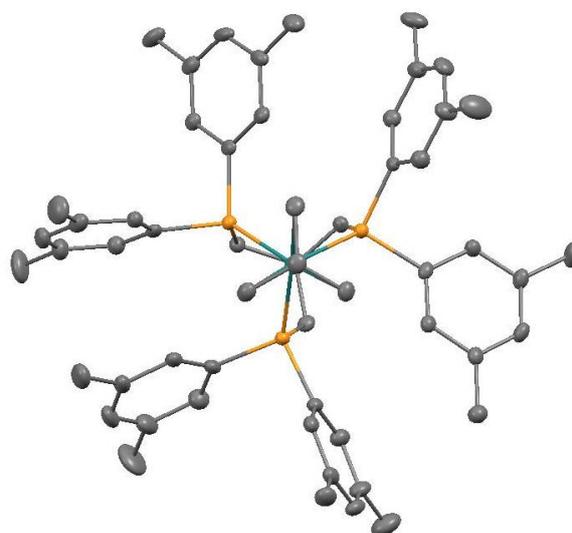
Der Bindungsabstand zwischen dem TMM-Liganden und dem katalytisch aktiven Rutheniumzentrum ist von besonderem Interesse, da der TMM-Ligand während der Aktivierung des Katalysators abgespalten wird. Je leichter die Dissoziation des TMM-Liganden erfolgt, desto schneller verläuft die Freigabe der katalytisch aktiven Zentren und damit die Aktivierung des Katalysators. Wie vom Stein in seiner Dissertation über den [Ru(Triphos)TMM]-Komplex berichtete, ist der Bindungsabstand zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom des TMM-Liganden und dem Rutheniumzentrum des [Ru(Triphos)TMM] kürzer (2,063 Å) als der Abstand zu dessen Methylengruppen (2,236 Å, 2,238 Å und 2,243 Å).^[49] Die Bindungslängen sind in guter Übereinstimmung mit denen anderer Ru(II)-TMM Komplexe wie Ru(CO)₃TMM mit einer Ru-C_{zentral} Bindungslänge von 2,055 Å und einer mittleren Ru-CH₂ Bindungslänge von 2,23 Å.^[99] Der durchschnittliche Ru-P Abstand beträgt 2,279 Å und ist in guter Übereinstimmung mit dem Ru-P-Abstand für [Ru(Triphos)(H)₂(CO)] von 2,340 Å.^[100] Die Bindungslängen aller dargestellten Liganden entsprechen unter geringen Abweichungen denen des [Ru(Triphos)TMM] und werden daher hier nicht weiter diskutiert. Der Bindungswinkel zwischen dem Ru-Zentralatom, dem zentralen Kohlenstoffatom des TMM-Liganden und dessen Methylengruppen beträgt 77 ° und weicht damit um 13 ° vom 90 °-Winkel ab, der

³ Die Molekülstruktur aus der Einkristallstrukturanalyse des Komplexes [Ru(Triphos)TMM] wurde im Detail in der Dissertation von Thorsten vom Stein diskutiert und hier als Referenz herangezogen.

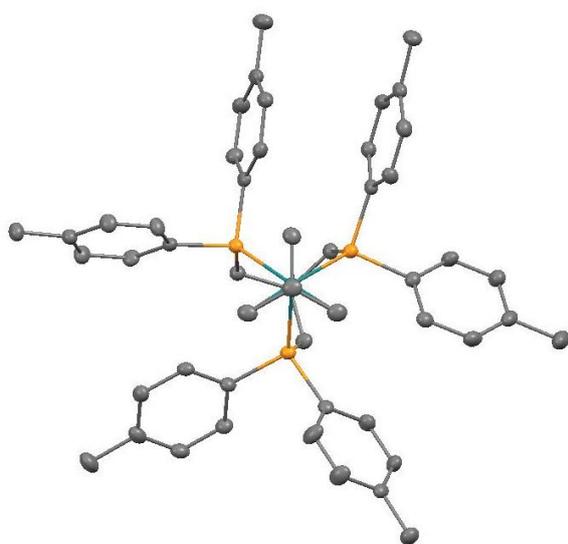
von einer sp^2 -Hybridisierung aller TMM-Kohlenstoffatome erwartet würde. Daraus wird auf eine κ^3 -Koordination des TMM-Liganden geschlossen.



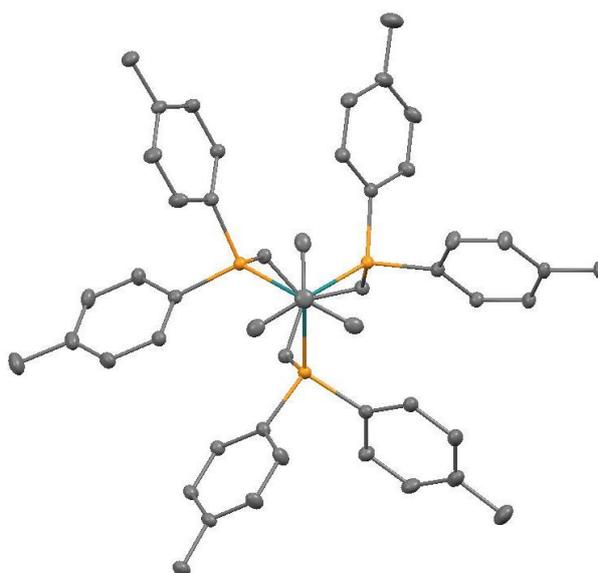
[Ru(Triphos)TMM]^[48]



[Ru(Triphos-Xyl)TMM]



[Ru(H-Triphos-Tol)TMM]



[Ru(Triphos-Tol)TMM]

Abbildung 11: Die Molekülstrukturen der Komplexe im festen Zustand aus der Einkristallstrukturanalyse (Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber verborgen, Blickrichtung: TMM-Ligand im Vordergrund).

Die geringen Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln zeigen, dass die unterschiedlichen Methylsubstitutionen in *para*-/*meta*-Position der Phenylringe am Liganden keinen signifikanten Einfluss auf die Komplexgeometrie haben. Aus der Molekülstruktur des [Ru(Triphos-Xyl)TMM] wird ersichtlich, dass die Rotation der *meta*-substituierten Phenylringe eingeschränkt ist. Die kleinen Unterschiede der Elektronendichten an den

Phosphoratomen haben jedoch keinen Einfluss auf die Ru-P-Bindungslängen in den Komplexen. Die Molekülstrukturen zeigen des Weiteren, dass alle Liganden analog zum Triphos im [Ru(Triphos)TMM]-Komplex eine faciale Koordinationsgeometrie einnehmen.

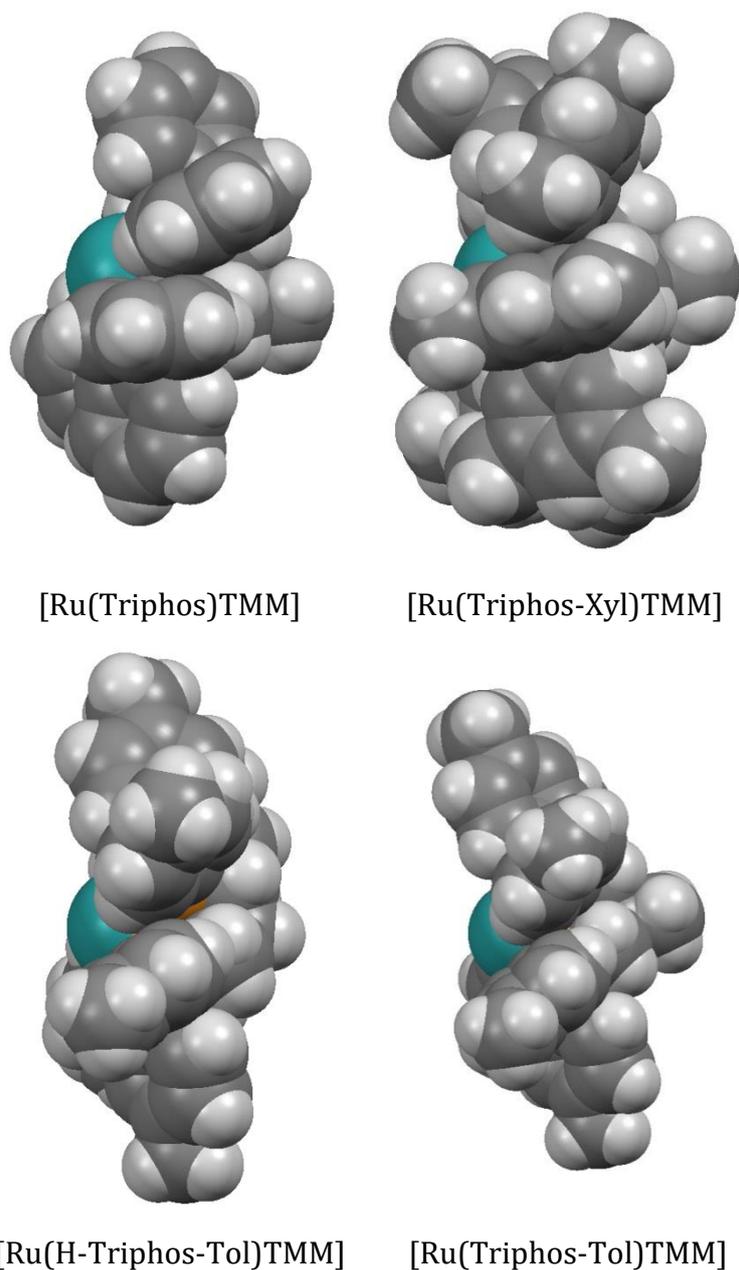


Abbildung 12: Sterische Abschirmung der Rutheniumzentren (grün) im Kalottenmodell (TMM Ligand ausgeblendet).

Die Herausforderung dieser Arbeit bestand in der Verhinderung der Dimerbildung durch die Vergrößerung des Raumbedarfes des Liganden und damit der sterischen Abschirmung des Zentralatoms. In Abbildung 12 wurden die Kalottenmodelle der zuletzt diskutierten Rutheniumkomplexe abgebildet. Im Aktivierungsschritt des Katalysezyklus wird

der Trimethylenmethanligand durch Protonierung abgespalten, sodass er keine Auswirkungen auf die Struktur der aktiven Spezies hat. Aus dem Grund wurde der Ligand in den Kalottenmodellen ausgeblendet. Die Rutheniumzentren sind als grüne Kugeln in der Mitte der Komplexe dargestellt und die grauen Sphären entsprechen Kohlenstoff- und die weißen Wasserstoffatomen.

Die tridentate Koordination des Triphos-Liganden und der damit einhergehende stark ausgeprägte Chelateffekt sorgen für eine hohe thermische Stabilität des Komplexes. Diese Seite des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysators wird durch den Liganden vollständig abgeschirmt. Die andere Seite der Halbkugel bietet dem Substrat und Reaktanden den Zugang zum aktiven Zentrum.

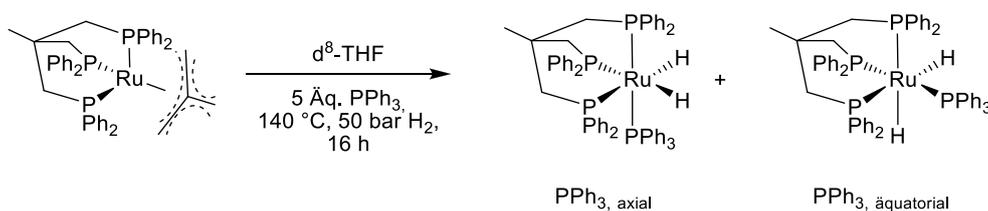
Die Methylsubstituenten in *para*-Stellung der phenylischen Reste der Komplexe [Ru(Triphos-Tol)TMM] als auch [Ru(H-Triphos-Tol)TMM] weisen vom aktiven Zentrum weg zur Außenseite der Komplexe. Das Substitutionsmuster trägt in dieser Art nur schwach zur Abschirmung des Metallzentrums bei. Das Fehlen der Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom des Rückgrats im [Ru(H-Triphos-Tol)TMM] führt dazu, dass die Phenylringe in einer Ebene mit dem Rutheniumzentrum liegen und somit deren sterische Abschirmung verringert wird. Aus dem Kalottenmodell von [Ru(Triphos-Xyl)TMM] wird eindeutig ersichtlich, dass die *meta*-ständige Substitution zu einer starken Abschirmung des Metallzentrums führt. Drei Methylgruppen stehen sichtbar aus der Ruthenium-Aromatenebene heraus, sodass sich das Metallzentrum nun in der „Tasche“ tiefer eingebettet befindet. Ähnlich zu den Bindungstaschen in Enzymen könnte diese Bindungsstelle nun eine Koordinationspräferenz für bestimmte Substrate haben und damit eine Produktselektivität aufweisen, die sich von den anderen Triphoskomplexen unterscheidet. Die starke Abschirmung des Rutheniumzentrums lässt zudem einen deutlichen Einfluss auf die Dimerbildung erwarten. Darüber hinaus führen die *meta*-ständigen Methylsubstituenten zu einer erschwerten Rotation der Phenylgruppen. Die Abschirmung des Metallzentrums kann deshalb nicht durch die Rotation der Phenylgruppen reduziert werden.^[101]

3. Mechanismusuntersuchungen zur Hydrierung mit dem [Ru(Triphos)TMM]-Katalysator

In den verschiedenen Einsatzmöglichkeiten des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysators aus Abschnitt 1.2.3 treten charakteristische Rutheniumkomplexe während und nach den Katalysen auf, deren Entstehung zum Teil noch unverstanden ist. In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Spezies untersucht und charakterisiert werden. Unter neutralen Bedingungen wurde ein Katalysemechanismus postuliert, der im Detail bereits in Abschnitt 1.3 beschrieben wurde. Der solvensstabilisierte Dihydridkomplex [Ru(Triphos)(S)(H)₂] (S = Solvens) aus dem Katalysemechanismus wird durch die heterolytische Bindungsspaltung von Wasserstoff aus dem Komplex [Ru(Triphos)TMM] gebildet und stellt nach den DFT-Rechnungen die katalytisch aktive Spezies in der Esterhydrierung dar.

3.1. Aktivierung des Katalysators unter neutralen Bedingungen

Die Darstellung und Charakterisierung der aktiven Spezies ist aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht möglich. Der Einsatz koordinierender Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan reicht nicht aus, um den Dihydridkomplex in der Art zu stabilisieren, dass er spektroskopisch untersucht werden kann. Die Aktivierung des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysators wurde daher unter Einsatz eines Überschusses an Triphenylphosphin als Lewis-Base durchgeführt.



Schema 12: Schematische Darstellung der Aktivierung des Katalysators in Anwesenheit von PPh₃, bei der in einem Fall die Bildung zweier Hydridkomplexe beobachtet werden konnte.

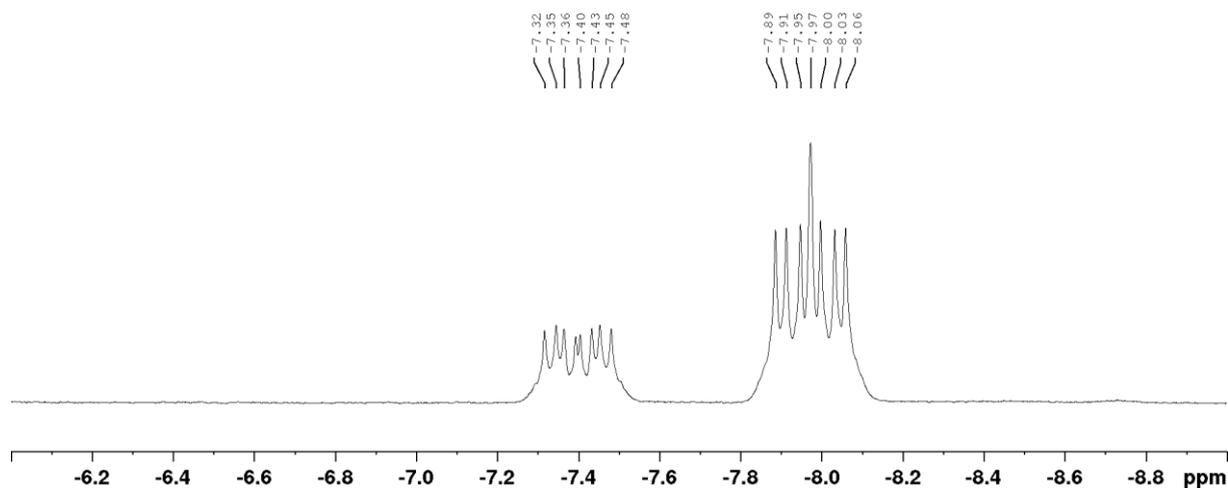


Abbildung 13: Ausschnitt aus dem Hydridbereich des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung der Aktivierung von [Ru(Triphos)TMM] in Gegenwart von PPh_3 (Schema 12).

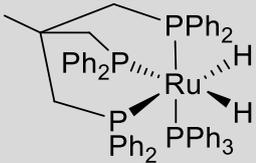
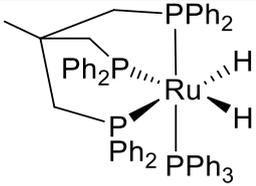
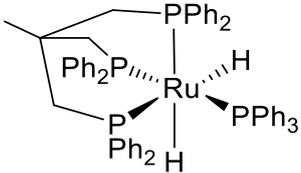
In einem Fall führte die Aktivierung zur selektiven Bildung zweier Dihydridspezies (Schema 12). Mittels zweidimensionaler [^1H - ^{31}P -HMBC]-NMR-Spektroskopie konnten die zwei Hydridsignale im ^1H -Spektrum aus Abbildung 13 den entsprechenden Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum zugewiesen werden (Tabelle 4). Durch den Vergleich mit Literaturwerten wurde die Hauptspezies als der Dihydridkomplex [Ru(Triphos)(PPh_3)(H) $_2$] aus Schema 12 identifiziert.^[34] Aufgrund der Ähnlichkeit der Multiplizitäten der Signale im ^1H - sowie ^{31}P -NMR-Spektrum, gleicher Intensitäten ($\text{P}_{\text{äq.}}:\text{P}_{\text{ax.}}:\text{PPh}_3 = 2:1:1$) und der chem. Verschiebungen sollte es sich bei der zweiten Signalgruppe um ein Konstitutionsisomer handeln. Ein Wechsel des PPh_3 -Liganden aus der axialen- in die äquatoriale Position erklärt die sehr ähnlichen Signale. Es ist jedoch zu bemerken, dass im Falle einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie nicht zwischen axialer und äquatorialer Positionen unterschieden werden kann. Nur wenn in dem Komplex eine Jahn-Teller-Verzerrung vorliegt, sind die äquatorialen von den axialen Positionen unterscheidbar. Auf Grundlage der Beobachtungen ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Dihydridkomplex um einen Jahn-Teller verzerrten Oktaeder handelt, bei dem eine Spezies bevorzugt (70 %) gebildet wird. Eine meridonale Anordnung des Triphos-Liganden als Grund für die beiden Spezies wird ausgeschlossen, da der Triphos-Ligand für diese Anordnung zu starr ist.

In Wiederholungsexperimenten wurde selektiv nur die Spezies in Eintrag 1 beobachtet. Demnach wird angenommen, dass hier die beiden Rutheniumkomplexe der kinetisch kontrollierten Reaktion zu beobachten waren. In weiterführenden Experimenten kann

durch die Beobachtung der ^{31}P -NMR Signale über die Zeit festgestellt werden, ob die beiden Spezies in einem Gleichgewicht stehen, welches der thermodynamisch bevorzugten Spezies aus Eintrag 1 entgegenstrebt.

Weiterhin konnte im ^1H -NMR-Spektrum Isobutan nachgewiesen werden, welches nach der Katalysatoraktivierung aus der Hydrierung des abgespaltenen Isobutens entsteht. Die Beobachtungen aus dem Aktivierungsexperiment untermauern die Annahme einer heterolytischen Bindungsspaltung von Wasserstoff, welche zur Bildung von Isobuten durch die Protonierung des TMM-Liganden und der gleichzeitigen Bildung des katalytisch aktiven Rutheniumdihydridkomplexes führt.

Tabelle 4: Charakteristische Signale der aktiven Spezies [Ru(Triphos)(PPh₃)(H)₂].

Eintrag	Komplex	^1H (Hydridbereich)	^{31}P (^1H)
Ref. ^[34]		-8.08 (qt * d, $J_{\text{H,P}}$ = 51 Hz, 35 Hz, 16 Hz)	58.06 (dt), 49.92 (dt), 28.02 (t); J_{PP} = 25 Hz, 25 Hz, 227 Hz
1		-7.97 (m, $J_{\text{H,P}}$ = 52.0 Hz, 37.0 Hz, 16.1 Hz)	57.11 (dt, 1 P, J_{PP} = 24.3 Hz, 226.6 Hz), 46.10 (dt, 1 P, J_{PP} = 23.6, 226.6 Hz), 27.64 (t, 2 P, J_{PP} = 24.0 Hz)
2	oder 	-7.40 (m, $J_{\text{H,P}}$ = 53 Hz, 35.8 Hz, 17.0 Hz)	56.85 (dt, 1 P, J_{PP} = 26.3 Hz, 235.2 Hz), 44.63 (dt, 1 P, J_{PP} = 30.1, 234.8 Hz), 31.04 (t, 2 P, J_{PP} = 28.2 Hz)

Anmerkung: In dem Hydridkomplex tritt vermutlich eine Jahn-Teller Verzerrung auf, weshalb in einem Fall bei der Aktivierung von [Ru(Triphos)TMM] zwei Spezies im NMR-Spektrum beobachtet werden konnten. In dieser Arbeit konnte nicht bestimmt werden, welche Signale dem äquatorial- bzw. axial koordinierten Komplex zuzurechnen sind.

3.2. Aktivierung des Katalysators unter sauren Bedingungen

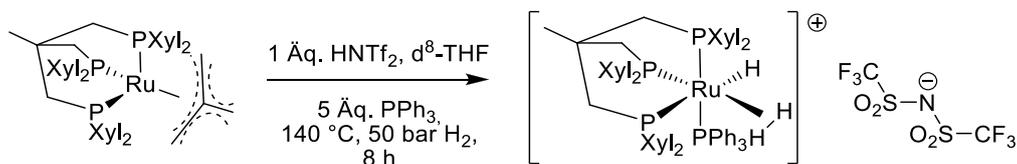
Klankermayer und Leitner postulierten, dass der kationische [Ru(Triphos)(H)(H₂)]⁺-Komplex in der Hydrierung von Carbonsäuren und CO₂ als aktive Spezies auftritt, wenn

entweder das *in-situ* System Ru(acac)₃/Triphos oder der [Ru(Triphos)TMM] in Gegenwart von Säuren in der Katalyse eingesetzt wird.^[39, 41, 42] Darüber hinaus berichteten Beller *et al.* im Jahr 2013 über die selektive Dehydrierung von Ameisensäure zu H₂ und CO₂ mit dem Triflatkomplex [Ru(Triphos)(NCMe)₃][OTf]₂, der in Anlehnung an die Arbeiten von Bianchini und Mitarbeitern hergestellt wurde.^[102-104] Auch in der Dehydrierung von Ameisensäure erwarteten Beller und Mitarbeiter, dass der nichtklassische Hydridkomplex als Katalysatorspezies in Erscheinung tritt. Der Nachweis dieser Hydridspezies ist daher von besonderem Interesse für alle katalytischen Transformationen, die in Gegenwart eines sauren Additivs durchgeführt werden. Bisher konnte der nichtklassische Hydridkomplex, aufgrund seiner hohen Reaktivität, spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. In diesem Kapitel soll die aktive kationische Spezies in Analogie zum Dihydridkomplex aus dem vorangegangenen Kapitel untersucht werden.

Einen ersten Hinweis auf den nichtklassischen Hydridkomplex lieferten Bakhmutov und Bianchini im Jahr 2001, die die Wechselwirkungen des brönstedsauren Hexafluoroisopropanols mit dem Monocarbonyldihydridkomplex [Ru(Triphos)(CO)(H)₂] beschrieben.^[100] Dabei konnte die Wechselwirkung in Form einer starken Wasserstoffbrückenbindung des Alkohols zu einem Hydrid beobachtet werden, welche im Gleichgewicht mit einer kationischen Spezies mit koordiniertem nichtklassischen Hydrid stand. Sie beobachteten den Carbonylhydridkomplex [Ru(Triphos)(CO)(H)(H₂)]⁺ bei niedrigen Temperaturen und fanden ein breites Hydridsignal bei δ (¹H) = -5.4 ppm mit einem Integral von 3 Wasserstoffatomen. Die Protonierung des Monocarbonylkomplexes in Gegenwart von CO und NaBPh₄ führte zur selektiven Bildung des Dicarbonylhydridkomplexes [Ru(Triphos)(CO)₂(H)][BPh₄], dessen NTf₂-Salz in dieser Dissertation ebenfalls untersucht wurde (Abschnitt 3.6.3).

Da der neutrale Dihydridkomplex [Ru(Triphos)(H)₂] bereits durch PPh₃ stabilisiert werden konnte, wurden analoge Reaktionsbedingungen auch für die Untersuchung der kationischen Spezies gewählt. Die bisherigen Versuche scheiterten, da der Komplex [Ru(Triphos)TMM] in Gegenwart von Säure und Wasserstoff stets quantitativ zum Ru-Dimer reagierte. Im Kapitel 2.2 wurde die größere Abschirmung des Zentralmetallatoms des Komplexes [Ru(Triphos-Xyl)TMM] gegenüber dem des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysators beschrieben. Daraus entstand die Erwartung, dass die Dimerbildung weniger stark ausgeprägt ist als bei dem [Ru(Triphos)TMM]-Komplex. Deshalb wurde

[Ru(Triphos-Xyl)TMM] in Gegenwart von HNTf₂ nach Schema 13 zur Reaktion gebracht. Die Analyse der Reaktion aus Schema 13 erfolgte mittels Mehrkern-NMR Spektroskopie.



Schema 13: Schematische Darstellung der Aktivierung von [Ru(Triphos-Xyl)TMM] in Gegenwart von HNTf₂ und PPh₃.

Das ¹H-NMR Spektrum in Abbildung 14 weist bei einer chemischen Verschiebung von δ (¹H) = -6.10 ppm ein breites Singulett auf. Ein ähnliches Signal konnte bereits von Bakhmutov und Bianchini für den nichtklassischen Hydridkomplexes [Ru(Triphos)(CO)(H)(H₂)]⁺ beobachtet werden.

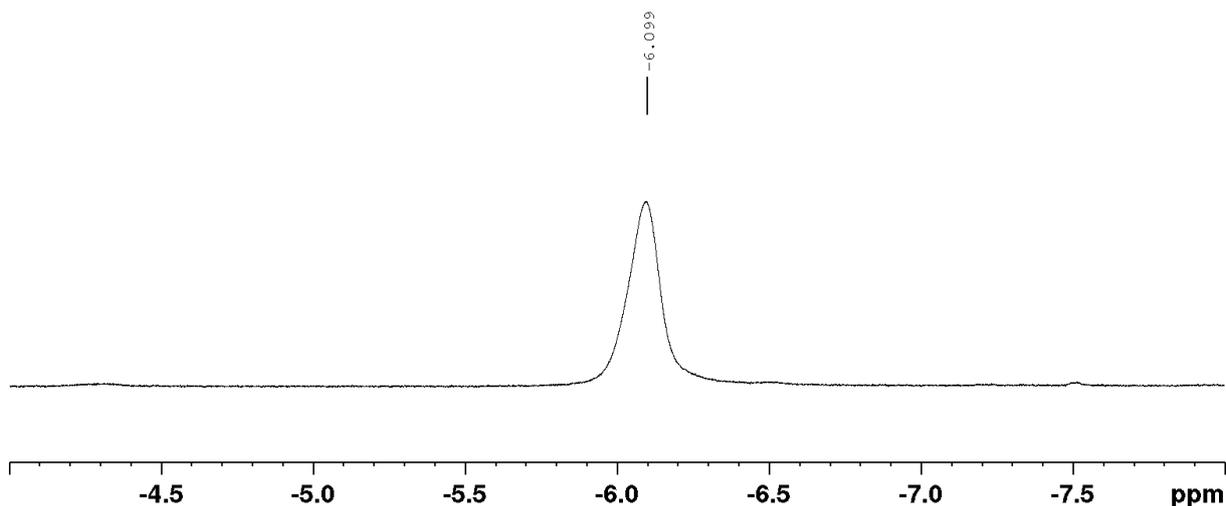


Abbildung 14: ¹H-NMR Spektrum des in Gegenwart von HNTf₂ und PPh₃ aktivierten Komplexes [Ru(Triphos-Xyl)TMM].

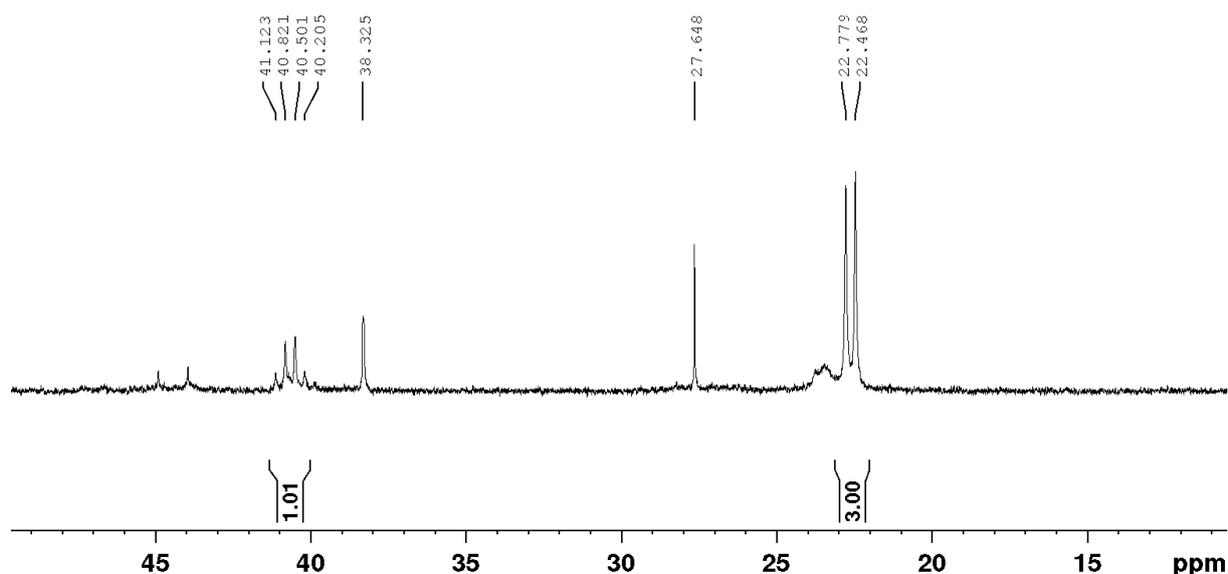


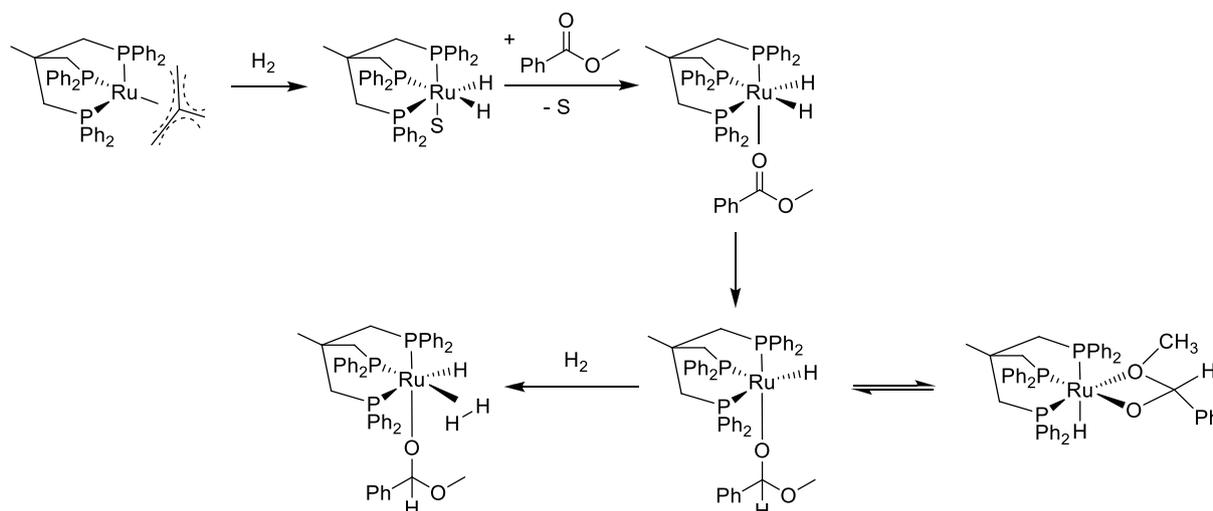
Abbildung 15: ^{31}P -NMR Spektrum des in Gegenwart von HNTf_2 und PPh_3 aktivierten Komplexes $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$.

Im Gegensatz zu dem von Bakhmutov untersuchten Carbonylkomplex wurde das NMR Spektrum aus Abbildung 14 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und nicht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen und weist kein Signal von elementarem Wasserstoff auf. Das Auftreten von elementarem Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ führten die Autoren auf die Dissoziation des nicht klassischen Hydrids zurück, während der hier untersuchte Komplex in Gegenwart von PPh_3 bei Raumtemperatur für den Zeitraum der Messung stabil war.

Das ^{31}P -NMR Spektrum in Abbildung 15 weist ein Quartett bei $\delta(^{31}\text{P}) = 40.66$ (q, 1 P, $J_{\text{PP}} = 49.6$ Hz) ppm und ein Dublett bei 22.62 (d, 3 P, $J_{\text{PP}} = 50.5$ Hz) ppm auf. Das Integralverhältnis von 3:1 entspricht einem Komplex, an dem sowohl der Triphos-Xyl-Ligand als auch der Ligand PPh_3 an das Rutheniumzentrum koordiniert sind. Darüber hinaus zeigen die Signalmultiplizitäten, dass alle drei Phosphordonoratome des Triphos-Xyl äquivalent sind. Unter Verwendung von $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ und in Anwesenheit von HNTf_2 und Triphenylphosphin gelang hier zum ersten Mal die Charakterisierung des kationischen, nicht klassischen Hydridkomplexes $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(\text{PPh}_3)(\text{H})(\text{H}_2)][\text{NTf}_2]$. Das Experiment untermauert die DFT-Rechnungen, nach denen dieser Komplex die aktive Spezies darstellt. Neben der im vorangegangenen Kapitel untersuchten aktiven Spezies unter neutralen Bedingungen gelang hier auch der Nachweis und die Untersuchung der aktiven Spezies in Gegenwart des sauren Additives HNTf_2 .

3.3. Aktivierung des Katalysators in Gegenwart von Estern

Im Abschnitt 3.1 konnte die aktive Spezies unter neutralen Bedingungen in Form eines Dihydridkomplexes nachgewiesen und charakterisiert werden. Statt des Liganden Triphenylphosphin wird der Dihydridkomplex unter realen Katalysebedingungen durch ein Solvensmolekül stabilisiert (Schema 14), dessen Substitution weitaus einfacher erfolgen kann. Die Anwesenheit eines Substrates wie bspw. Methylbenzoat führt laut Reaktionsmechanismus (Abschnitt 1.3) zur Substitution des stabilisierenden Solvensmoleküls unter Ausbildung eines Substratkomplexes. Zur Untersuchung der Substratanlagerung wurde die Aktivierung des Komplexes in Methylbenzoat durchgeführt. Dabei wurden gezielt Bedingungen gewählt (100 °C, 50 bar H₂, 6 h), bei denen nur ein geringer Umsatz zu erwarten war.



Schema 14: Die Bildung der Substratspezies aus [Ru(Triphos)TMM] in Gegenwart von Wasserstoff.

Die Ausbeute von 8 % Benzylalkohol zeigt, dass der Katalysator unter den gewählten Bedingungen in der Esterhydrierung aktiv war. Rechnerisch hat jedes Komplexmolekül den Katalysezyklus entsprechend der TON zu diesem Zeitpunkt 64 Mal durchlaufen. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 16 zeigte ein Hydridsignal bei $\delta (^1\text{H}) = -2.35$ (dt, 1 H, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 123.0$ Hz, 20.2 Hz) ppm auf. Die Signalmultiplizität weist auf einen Komplex hin, an dem nur ein Hydrid koordiniert ist. Das Hydrid koppelt mit den zwei gleichartigen äquatorialen Phosphinen und dem axialen Phosphin des Liganden und spaltet deshalb in ein Dublett von Triplets auf.

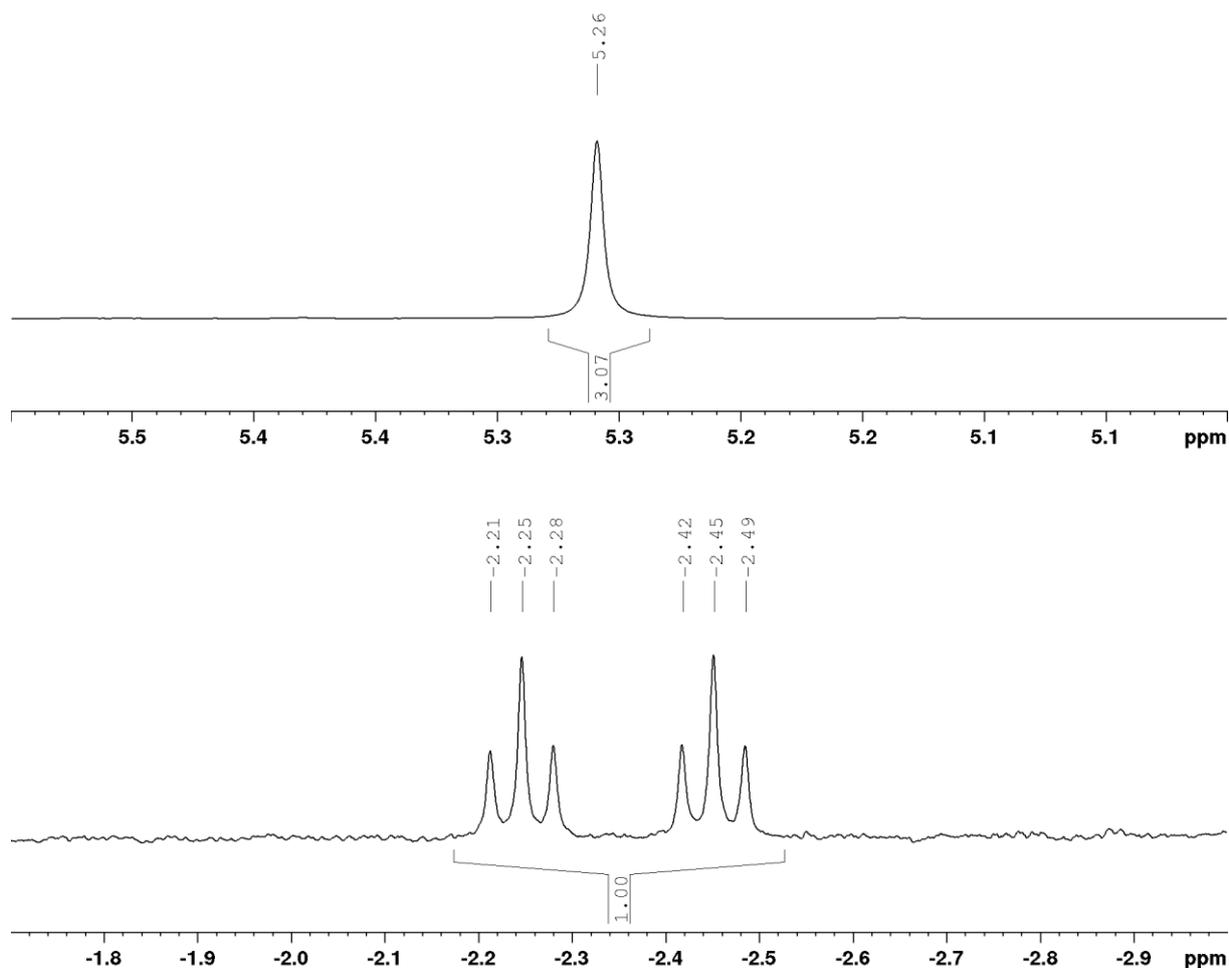


Abbildung 16: ^1H -Spektrum mit Vergrößerung des Hydridbereiches der Reaktionslösung der Aktivierung von [Ru(Triphos)TMM] in Methylbenzoat (d^8 -THF).

Das Singulett im oberen Spektrum der Abbildung 16 bei einer chemischen Verschiebung von $\delta (^1\text{H}) = 5.48$ ppm spricht dafür, dass Methylbenzoat an das Metallzentrum koordiniert. Es ist gegenüber dem Singulett der Methylgruppe des Methylbenzoats bei $\delta (^1\text{H}) = 3.72$ ppm um 1.76 ppm tieffeldverschoben. Mittels [$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC]-NMR Korrelationspektroskopie konnte gezeigt werden, dass das Singulett zum Carboxylatkohlenstoffatom bei $\delta (^{13}\text{C}) = 166.9$ ppm und zu aromatischen Kohlenstoffatomen bei $\delta (^{13}\text{C}) = 137.2$ ppm und $\delta (^{13}\text{C}) = 128.9$ ppm koppelt. Da Methylbenzoat die Einzige in der Reaktionslösung vorliegende Verbindung ist, die eine Resonanz in diesem Bereich aufweist, wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem Signal um die Methylgruppe eines koordinierten Methylbenzoats handelt. Das Integralverhältnis zwischen dem Singulett und den Hydridsignal beträgt 3:1 und untermauert die Annahme, dass es sich um einen Substratkomplex handelt.

Für diesen Substratkomplex konnten ebenfalls charakteristische ^{31}P -Signale gefunden werden (Abbildung 17), die mittels [$^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC] Korrelationspektroskopie den beiden Hydridsignalen im ^1H -NMR-Spektrum zugewiesen werden konnten. Die Hydridsignale und die Phosphorsignale stammen von der gleichen Spezies. Dabei handelt es sich um ein Dublett bei $\delta (^{31}\text{P}) = 61.6$ (d, 2 P, $^2J_{\text{PP}} = 18.7$ Hz) ppm und ein Triplet bei $\delta (^{31}\text{P}) = 6.02$ (t, 1 P, $^2J_{\text{PP}} = 18.6$ Hz) ppm. Ein weiteres ^{31}P -Signal bei $\delta (^{31}\text{P}) = 41.37$ ppm konnte nicht zugeordnet werden.

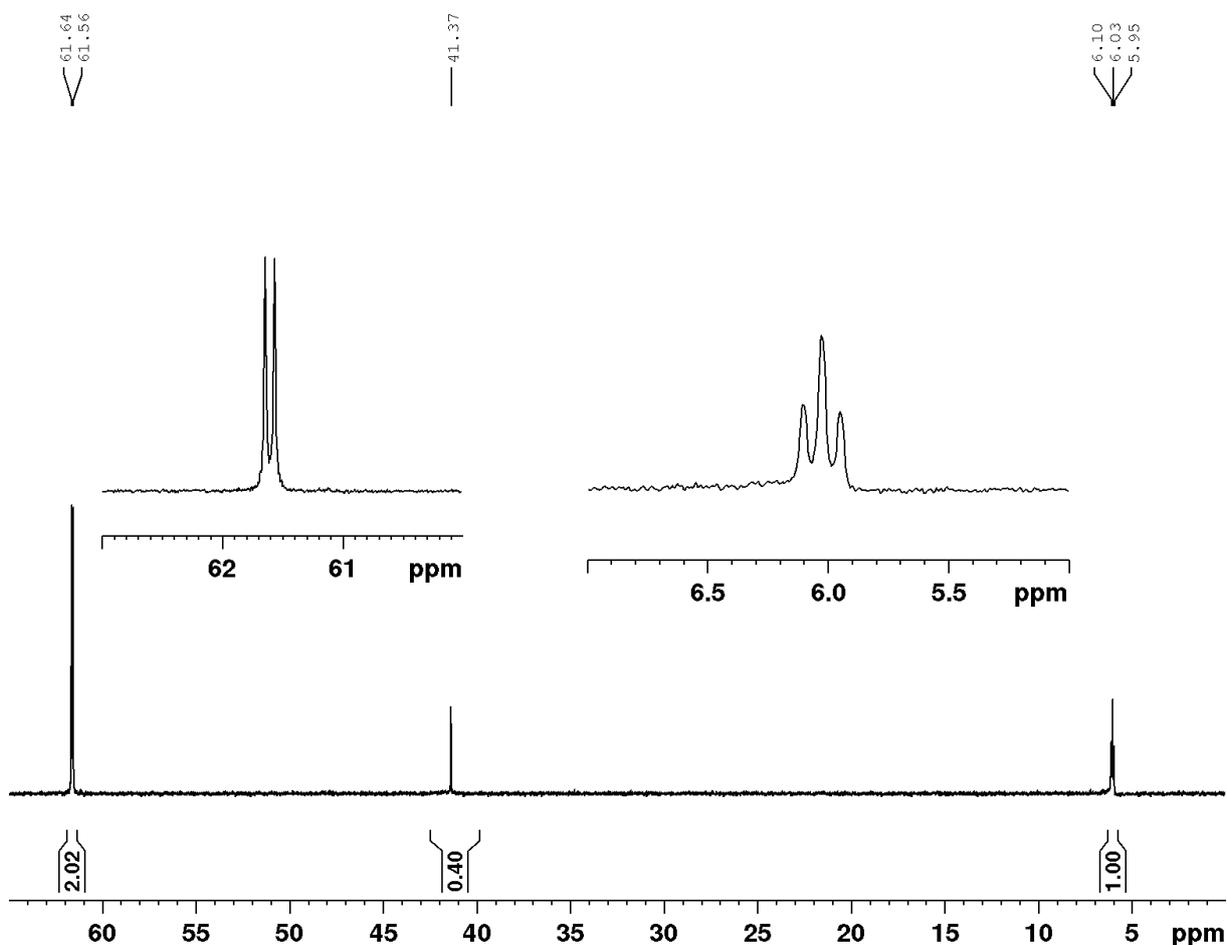


Abbildung 17: ^{31}P -Spektrum der Reaktionslösung der Aktivierung von [Ru(Triphos)TMM] in Methylbenzoat (d^8 -THF).

Die neue Spezies konnte ebenfalls unter Verwendung des [Ru(Triphos-Tol)TMM]-Komplexes erzeugt werden. Dabei konnte das Hydridsignal in Abbildung 18, welches für den Komplex bei $\delta (^1\text{H}) = -2.42$ (dt, 1 H, $^2J_{\text{PH}} = 121.9$ Hz, 20.1 Hz) ppm liegt, selektiv von den ^{31}P -Kernen entkoppelt werden. Dadurch wird ein scharfes Singulett bei $\delta (^1\text{H}) = -2.42$ ppm beobachtet, welches anzeigt, dass die Aufspaltung der Hydridsignale aus einer ^1H - ^{31}P -Kopplung resultiert. Aufgrund der fehlenden $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Kopplung muss es

sich um einen einzelnen Hydridliganden handeln. Um die Beobachtungen zu belegen, wurden die Signale im Folgenden mit einem bereits bekannten Komplex verglichen:

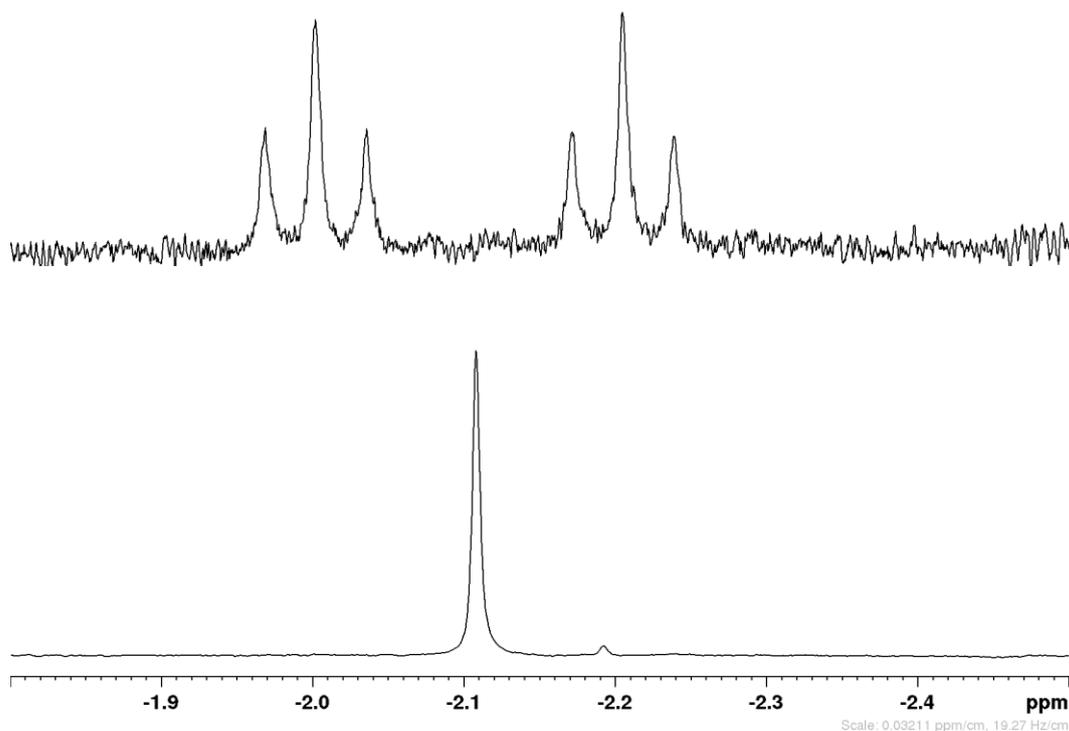


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum mit Vergrößerung des Hydridbereiches der Reaktionslösung der Aktivierung von [Ru(Triphos-Tol)TMM] in Methylbenzoat. Das untere Spektrum wurde ^{31}P -entkoppelt gemessen ($\text{d}^8\text{-THF}$).

Dyson und Mitarbeiter untersuchten die Aktivierung des Acetatkomplexes [Ru(Triphos)(OAc)Cl] mit Wasserstoff zum [Ru(Triphos)(OAc)(H)] (Tabelle 5), der im Verlauf der Untersuchungen auch aus der Reaktion der Triphenylphosphinorstufe [Ru(PPh₃)₃(OAc)(H)] mit Triphos gewonnen werden konnte.^[105] Der Acetatligand ist in dem Hydridkomplex bidentat koordiniert und das Hydrid weist eine chemische Verschiebung von $\delta (^1\text{H}) = -2.78$ (dt, 1 H, $^2J_{\text{PH}} = 122$ Hz, 20 Hz) auf. Die Signalmultiplizität entspricht der des oben beschriebenen Substratkomplexes. Auch die chem. Verschiebung ist mit der des beobachteten Signals vergleichbar. Der Acetatohydridorutheniumkomplex weist auch im ^{31}P -NMR Spektrum Signale auf, die im Einklang mit der Spezies stehen, die hier vermutet wird. Dyson *et al.* fanden ein Dublett bei $\delta (^{31}\text{P}) = 61.0$ (d, 2 P, $^2J_{\text{PP}} = 20$ Hz) ppm und ein dazugehöriges Triplet bei $\delta (^{31}\text{P}) = 6.4$ (t, 1 P, $^2J_{\text{PP}} = 20$ Hz) ppm für den Komplex. Eine Gegenüberstellung der charakteristischen Signale befindet sich in Tabelle 5.

Die analytischen Daten und der Vergleich mit Literaturdaten des Komplexes [Ru(PPh₃)₃(OAc)(H)] sprechen dafür, dass es sich bei dem beobachteten Komplex um einen Substratkomplex handelt. Im Einklang mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wird das zweite Hydrid auf das Carbonylkohlenstoffatom übertragen (Schema 14). Der Komplex ist dadurch koordinativ ungesättigt und kann ein weiteres Wasserstoffmolekül anlagern. Da die Reaktion in einem sehr frühen Stadium abgebrochen wurde, konnte der Zyklus nicht vollständig durchlaufen werden und durch das Entspannen des Autoklaven stand kein Wasserstoff zur Koordination bereit. Stattdessen wurde der Komplex durch die bidentate Koordination des Hemiacetals abgesättigt und war in dieser Form NMR-spektroskopisch beobachtbar (Abbildung 9). In Tabelle 5 befindet sich eine Übersicht über die charakteristischen ¹H- und ³¹P-Signale der zwei erhaltenen Substratspezies. In der Charakterisierung der aktiven Spezies im vorangegangenen Abschnitt und dem Nachweis der Substratspezies konnten zwei Metallkomplexe spektroskopisch beobachtet werden. Hier gelang der Nachweis der Substratspezies und damit die Untermauerung der Substrataktivierung des Katalysezyklus aus Abschnitt 1.3.

Tabelle 5: Vergleich der Substratspezies mit einem Hydridoacetatkomplex.^[105]

Eintrag	Komplex	¹ H (Hydridbereich) (in ppm)	³¹ P(1H) (in ppm)
Ref. ^[105]		-2.78 (dt, 1 H, ² J _{PH} = 122 Hz, 20 Hz)	61.0 (d, 2 P, ² J _{PP} = 20 Hz), 6.4 (t, 1 P, ² J _{PP} = 20 Hz)
1		-2.35 (dt, 1 H, ² J _{PH} = 123.0 Hz, 20.2 Hz)	61.6 (d, 2 P, ² J _{PP} = 18.7 Hz), 6.02 (t, 1 P, ² J _{PP} = 18.6 Hz)
2		-2.10 (dt, 1 H, ² J _{PH} = 121.9 Hz, 20.1 Hz)	60.34 (d, 2 P, ² J _{PP} = 19.1 Hz), 4.57 (t, 1 P, ² J _{PP} = 18.7 Hz)

Das Referenzspektrum von Dyson wurde an einem Bruker Avance 400 Mhz Spektrometer gemessen, die Substratkomplexe an einem Bruker AV600 Spektrometer. (0,01 mmol [Ru(Triphos)TMM] oder [Ru(Triphos-Tol)TMM], 8,0 mmol Methylbenzoat, d⁸-THF, 100 °C, 50 bar H₂, 6 h).

3.4. Bildung und Reaktivität des Ruthenium-Dimers

Der [Ru(Triphos)TMM]-Komplex stellt eine universelle Vorstufe für zweiwertige Ru/Triphoskomplexe dar und wurde in verschiedenen katalytischen Transformationen erfolgreich als Katalysator eingesetzt. Obwohl diese sich in den Reaktionsbedingungen und den jeweiligen Substraten und Produkten voneinander unterscheiden, wird bei allen Katalysen mit verschiedenen Substraten ein Ruthenium-Dimer aus dem aktiven Komplex gebildet (Abbildung 19). Das Dimer ist ein thermisch stabiler Rutheniumkomplex, der keine katalytische Aktivität in der Reduktion von C=O- und C=N-Doppelbindungen aufweist. Aufgrund seines ubiquitären Vorkommens als inaktive Katalysatorspezies soll der zweikernige Komplex in diesem Kapitel näher untersucht werden. Dazu war es erforderlich, das Dimer in hoher Reinheit herzustellen.

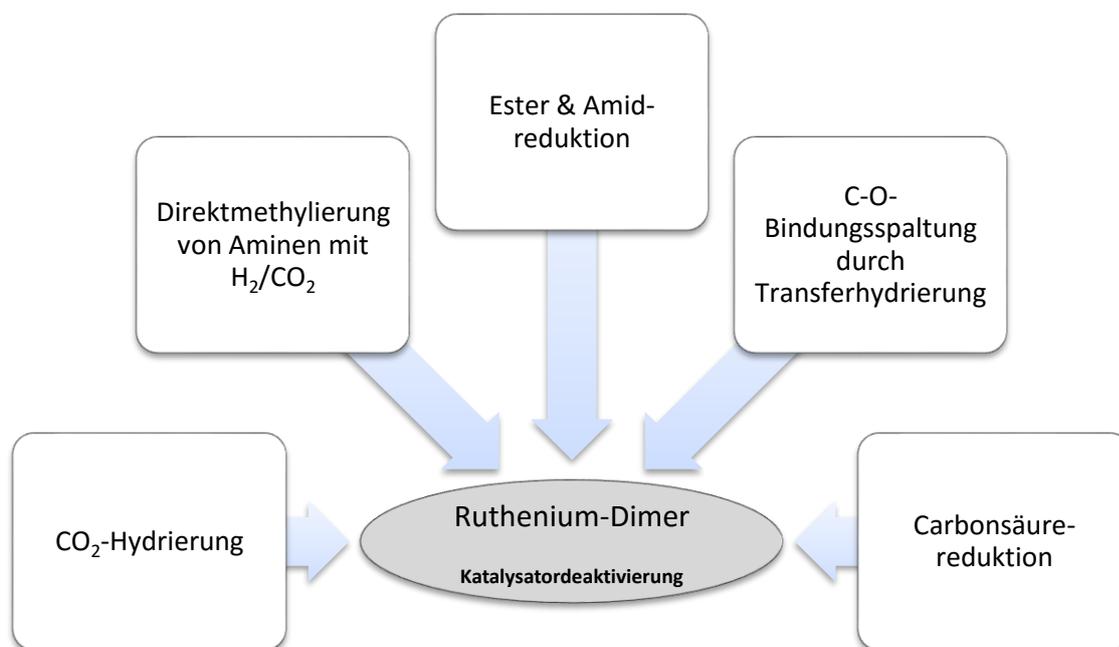
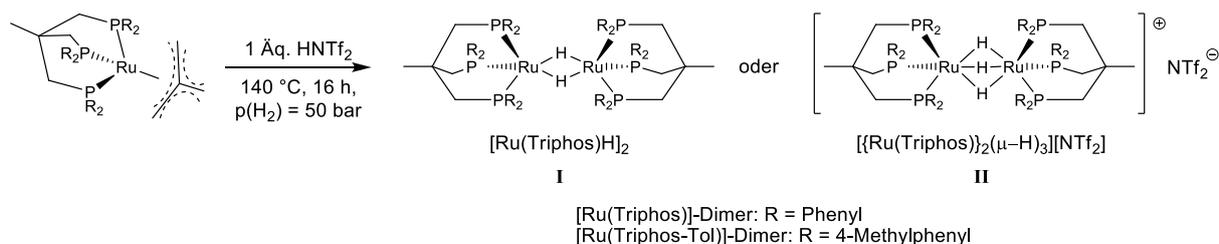


Abbildung 19: Das Ruthenium-Dimer tritt bei allen katalytischen Transformationen des [Ru(Triphos)TMM]-Komplexes als inaktive Spezies auf.

Die Synthese des Ruthenium-Dimers erfolgte unter typischen Katalysebedingungen. Dabei stellte sich heraus, dass das Dimer in Abwesenheit von Säure zwar gebildet wurde, jedoch noch weitere Katalysatorspezies in der Lösung vorlagen. Das Dimer entstand selektiver, wenn der Reaktionslösung HNTf₂ zugesetzt wurde. Zur Synthese wurde der entsprechende Komplex mit der Säure in 1,4-Dioxan gelöst und in einem Edstahlautoklaven unter 50 bar Wasserstoffatmosphäre erhitzt (Schema 15, Synthesevorschrift in Abschnitt 6.5.12). Mit dieser Synthese konnte sowohl das Dimer des [Ru(Triphos)]- als auch

das des [Ru(Triphos-Tol)]-Komplexes dargestellt werden. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung beider Komplexe befindet sich in Tabelle 6. Das [Ru(Triphos)]-Dimer ist schwer löslich und fiel nach der Synthese aus der Reaktionslösung aus. Die Fällung konnte mit *n*-Pentan vervollständigt werden. Die Löslichkeit des [Ru(Triphos-Tol)]-Dimers ist deutlich höher als die des [Ru(Triphos)]-Dimers, weshalb die Fällung mit Pentan nicht quantitativ war.



Schema 15: Schematische Darstellung der Synthese der möglichen Ruthenium-Dimere I und II.

Die Synthese in Schema 15 führte zur Bildung einer definierten dimeren Rutheniumspezies, die auch nach den jeweiligen Katalysen beobachtet werden konnte. Die genaue Struktur konnte bisher nicht abschließend geklärt werden und die beiden möglichen Ruthenium-Dimere **I** und **II** werden im Abschnitt 3.5 genauer erörtert. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich die in Tabelle 6 charakterisierten Komplexe als „Ruthenium-Dimere“ beobachtet.

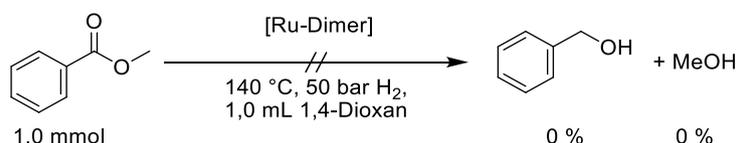
Tabelle 6: Schematische Darstellung der Synthese der Ru-Dimere und deren ¹H- sowie ³¹P-NMR Daten.

Dimer	¹ H (δ in ppm)	³¹ P(¹ H) (δ in ppm)
Triphos	7.16-7.10 (m, 36 H, H _{Ar}), 6.77-6.72 (m, 24 H, H _{Ar}), 2.24 (bs, 12 H, CCH ₂ P), 1.52 (bs, 6 H, CCH ₃), -8.84 (bs, 3 H, μ-H)	43.16 (s)
Triphos-Tol	7.06 (s, 24 H, H _{Ar}), 6.51-6.50 (m, 24 H, H _{Ar}), 2.22 (s, 36 H, Ar-CH ₃), 2.17 (bs, 12 H, CCH ₂ P), 1.47 (bs, 6 H, CCH ₃), -9.04 (bs, 3 H, μ-H)	41.99 (s)

Gemessen in CDCl₃ an einem Bruker AV600 Spektrometer.

Die Bedingungen zur Synthese der Dimere entsprechen denen der Hydrierung von Estern und Amiden und der Reduktion von Kohlenstoffdioxid. Die Bildung des Dimers unter Katalysebedingungen unterstreicht die Notwendigkeit der genaueren Untersuchung dieser

Spezies. In Vorversuchen zeigte das Dimer weder in der Esterhydrierung noch in der Amidhydrierung katalytische Aktivität, sodass die Dimerbildung den Hauptdeaktivierungsweg des Katalysators darstellt.^[37, 48] Um das zu bestätigen, wurde das Dimer als Katalysator in der Hydrierung von Methylbenzoat eingesetzt und zeigte wie erwartet keine katalytische Aktivität (Schema 16).



Schema 16: Das Ru-Dimer ist in der Hydrierung von Methylbenzoat inaktiv.

Die Erzeugung einer katalytisch aktiven, monomeren Rutheniumspezies der Oxidationsstufe +II ist das Ziel einer Reaktivierung des Katalysators. Da eine Dissoziation des Dimers in zwei Ru-Monomere bislang nicht beobachtet wurde, bestünde der erste Schritt einer Reaktivierung des Katalysators aus der Anlagerung eines Wasserstoffmoleküls an ein Rutheniumzentrum des Dimers. Die Betrachtung der Molekülstruktur im folgenden Abschnitt verdeutlicht, dass die sterische Abschirmung der Rutheniumzentren durch die Ligandensphäre der beiden Triphos-Liganden derart groß ist, dass eine Koordination an den Metallzentren selbst für das kleine Wasserstoffmolekül unmöglich ist. Der Versuch, eine Dissoziation über die Protonierung eines verbrückenden Hydridliganden durch die überschüssige Zugabe der starken Säure HNTf₂ herbeizuführen, schlug fehl. Des Weiteren zeigt das Dimer auch bei Temperaturen von 200 °C bei 100 bar H₂ über 16 h keine Zersetzungserscheinungen, die eine Veränderung des charakteristischen Phosphorsignals hervorgerufen hätten.

Die gleichartigen d-Orbitale der Metallzentren sind der Grund für die hohe Symmetrie und die damit einhergehende chemische Stabilität des Ruthenium-Dimers. Um herauszufinden, ob ein unsymmetrisches Dimer bestehend aus Komplexen mit unterschiedlichen Triphos-Liganden reaktivierbar ist, wurde eine Katalyse unter gleichzeitigem Einsatz von [Ru(Triphos)TMM] und [Ru(Triphos-Tol)TMM] durchgeführt, bei denen die Fähigkeit zur Dimerbildung zuvor beobachtet wurde.

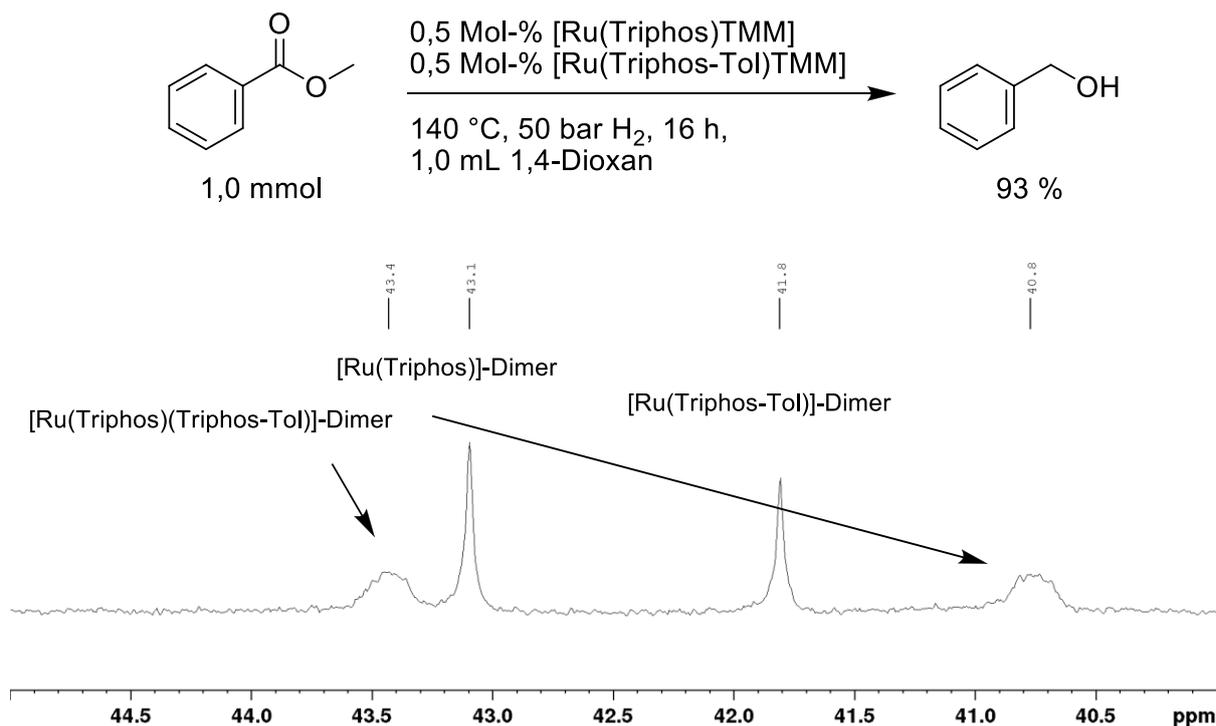


Abbildung 20: ^{31}P -NMR Spektrum der Reaktionslösung der Hydrierung von Methylbenzoat mit kombiniertem [Ru(Triphos)TMM]/[Ru(Triphos Tol)TMM]-Katalysator.

Bei der in Abbildung 20 dargestellten Hydrierung von Methylbenzoat wurden im ^{31}P -NMR Spektrum nach der Katalyse zu jeweils etwa 25 % [Ru(Triphos)]-Dimer bei $\delta (^{31}\text{P}) = 43.1$ ppm und [Ru(Triphos-Tol)]-Dimer bei $\delta (^{31}\text{P}) = 41.8$ ppm nachgewiesen. Die beiden breiten Singulettts bei $\delta (^{31}\text{P}) = 43.4$ ppm und 40.8 ppm im Verhältnis von 1:1 werden dem gemischten Dimer [Ru(Triphos)(Triphos-Tol)]-Dimer zugeordnet, welches zu etwa 50 % vorlag.

Die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Dimere ist durch die Abhängigkeit von der Aktivierungsgeschwindigkeit der Trimethylenmethan Komplexe und der Konzentration der aktiven Spezies in der Lösung schwer vorherzusagen und wird hier nicht weiter diskutiert. Die Linienverbreiterung der beiden unterschiedlichen Phosphinliganden des unsymmetrischen Dimers liegt vermutlich an einer $^3\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplung der Phosphoratome der unterschiedlichen Triphos-Liganden. Das gemischte Dimer ist nicht reaktivierbar, da ansonsten das Verhältnis deutlich auf Seiten der homogenen Dimere liegen müsste und das gemischte Dimer nicht beobachtet werden könnte.

3.5. Die Struktur des Ruthenium-Dimers

Das [Ru(Triphos)]-Dimer weist eine hohe Neigung zur Kristallisation auf. Zur Kristallisation musste die Reaktionslösung abdekantiert und mit *n*-Pentan überschichtet werden. In einigen Fällen kristallisierte das Dimer schon aus den Reaktionslösungen der Katalysen aus. Die Auswertung der kristallographischen Messwerte schlug mehrfach aufgrund mangelnder Qualität der Kristalle fehl und bisher existiert keine publizierte Struktur. Durch die Arbeiten an neuen Triphos-Liganden konnte die Einkristallstruktur des [Ru(Triphos-Tol)]-Dimers (Abbildung 21) erhalten werden.

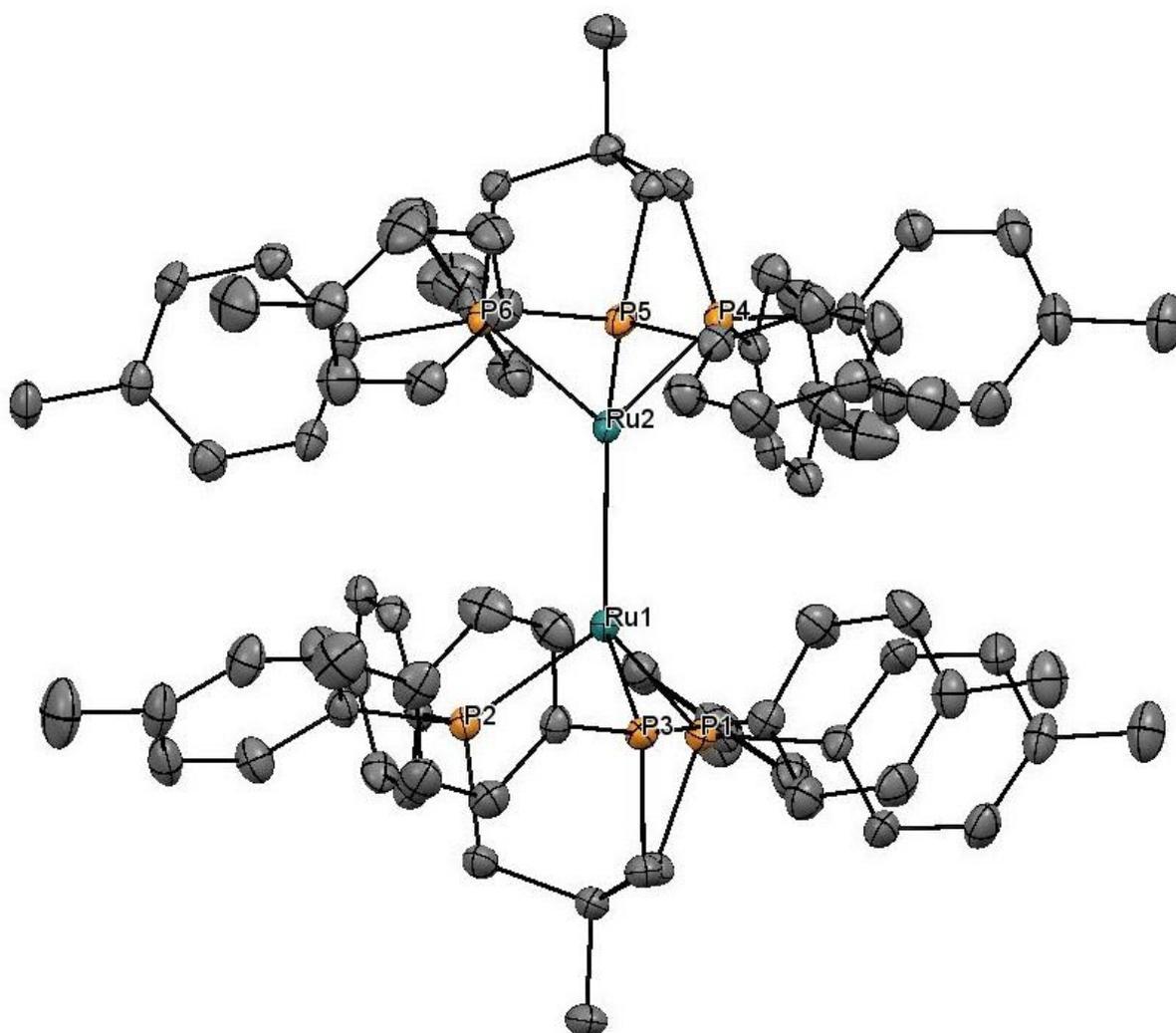


Abbildung 21: Molekülstruktur aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse des [Ru(Triphos-Tol)]₂ Dimers (Wasserstoffatome wurden verborgen).

Die Rutheniumzentren befinden sich in einem Abstand von 2,061 Å zueinander. Der Ru-Ru-Abstand entspricht weniger als dem doppelten Kovalenzradius eines Ru-Atoms (1,315 Å) und deutet auf eine Metall-Metall-Bindung zwischen den Metallzentren hin.^[106]

Zwischen den Ru-Zentren liegen die verbrückenden Hydride, deren Position mittels Röntgenbeugung nicht ermittelt werden konnte. Der mittlere Ru-P-Abstand von 2,282 Å unterscheidet sich kaum von den 2,279 Å, die für die Struktur [Ru(Triphos)TMM] ermittelt wurde. Bei genauerer Betrachtung des Dimers wird deutlich, dass die Substitution in *para*-Stellung der Aromaten an den Phosphordonoratomen keinerlei abschirmenden Effekt auf das Rutheniumzentrum hat, da die Methylgruppen aus Sicht des Metallzentrums nach außen orientiert sind. An der Molekülstruktur wird ersichtlich, dass nur eine *meta*- bzw. *ortho*-Substitution eine Dimerbildung sterisch hindern kann. Die *meta*-Substitution des Triphos-Xyl Liganden schirmt das Rutheniumzentrum in der Art ab, dass die Dimerbildung ausbleibt.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass beide Rutheniumzentren des Dimers in der Oxidationsstufe +I vorliegen und wie in Komplex I in Abbildung 22 über zwei Hydride verbrückt sind.^[37, 42, 48]

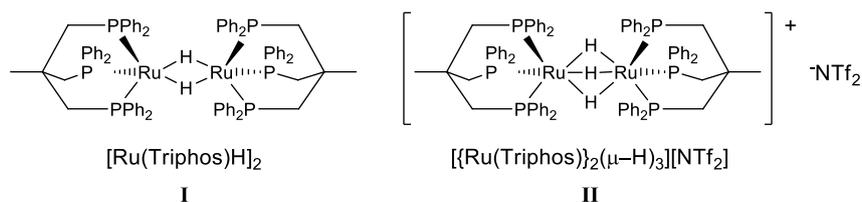


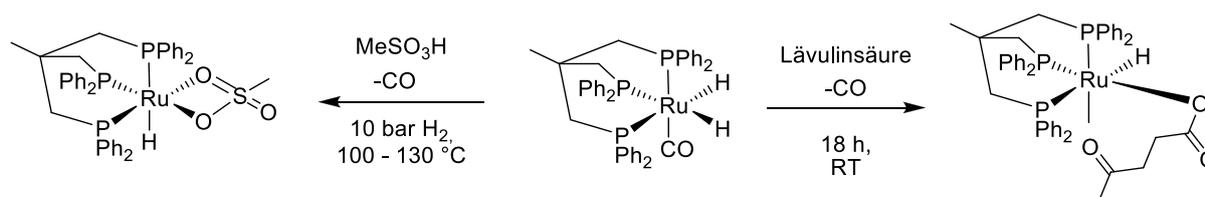
Abbildung 22: Neutrales Ru(I)-Dimer und kationisches Ru(II)-Dimer.

Die Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum der Dimere weist auf drei Hydride in der Struktur hin. Somit kann nun das trihydridverbrückte Dimer II als mögliche Struktur in Betracht gezogen werden. Im Komplex II befinden sich die beiden Rutheniumzentren in der Oxidationsstufe +II, sodass es sich um einen kationischen Komplex handelt. Das Dimer II muss deshalb ein NTf₂-Gegenion enthalten. In der Molekülstruktur aus Abbildung 21 wurde pro Molekül ein Äquivalent „NTf₂“ gefunden. Die Struktur II wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass die Dimerbildung in Gegenwart von HNTf₂ deutlich vollständiger abläuft als in Abwesenheit von Säure (Abschnitt 3.4). Darüber hinaus wurde das [Ru(Triphos)]-Dimer mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HR-MS) untersucht und zeigt ein Signal bei m/z = 1455,2843 (pos. Modus) mit charakteristischem Rutheniumisotopenmuster. Die berechnete Masse des kationischen Teilchens von Komplex II (ber.: m/z = 1455,2705) steht in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Ru(II)-Dimer II. Mittels Röntgenbeugung konnten jedoch weder die Hydride zwischen den Rutheniumzentren noch das Proton am „NTf₂“-Teilchen für den neutralen Komplex

gefunden werden, sodass die tatsächliche Struktur des Dimers nicht abschließend aufgeklärt werden konnte.⁴ Im Folgenden werden die Dimere deshalb als „[Ru(Triphos)]-Dimer“ für den Komplex mit dem Triphos-Liganden und „[Ru(Triphos-Tol)]-Dimer“ für den Komplex mit dem Triphos-Tol-Liganden bezeichnet.

3.6. Die Decarbonylierung von Alkoholen mit dem [Ru(Triphos)TMM]-Komplex

Im Jahr 2010 berichteten Klankermayer und Leitner über die homogenkatalysierte Hydrierung von Lävulinsäure unter Einsatz des *in-situ* Systems Ru(acac)₃/Triphos und wiesen nach den Katalysen einen definierten Komplex^[38] nach, der später als [Ru(Triphos)(CO)(H)₂] identifiziert werden konnte.^[39] Der Komplex bildete sich durch die Decarbonylierung von Aldehyden, die entweder in Spuren bereits im Substrat vorlagen oder durch die Dehydrierung von Produktalkoholen entstanden.^[107, 108] Untersuchungen des Monocarbonylkomplexes zeigten, dass der Carbonylligand unter Zugabe eines geeigneten bidentaten Liganden verdrängt werden kann (Schema 17). Die Dissoziation des Carbonylliganden wurde durch die bidentate Koordination von Lävulinsäure hervorgerufen, weshalb die Carbonylspezies in der Hydrierung von Lävulinsäure keine inaktive Spezies darstellte. Zwei Jahre später berichten Cole-Hamilton und Mitarbeiter, dass die Gegenwart von Methylsulfonsäure ebenfalls zur Dissoziation des Carbonylliganden führte.



Schema 17: Reaktivierung des [Ru(Triphos)(CO)(H)₂]-Komplexes (links: Cole-Hamilton^[37], rechts: Klankermayer/Leitner^[39]).

Später berichteten ebenfalls Klankermayer und Leitner, dass der Dicarbonylkomplex [Ru(Triphos)(CO)₂(H)][NTf₂] auftritt, wenn der [Ru(Triphos)TMM]-Katalysator unter sauren Reaktionsbedingungen zur Hydrierung von CO₂ benutzt wird.^[41, 42] Sie identifizierten den Komplex in der CO₂-Hydrierung als inaktive Spezies. In Tabelle 2 (Abschnitt 1.3) ist

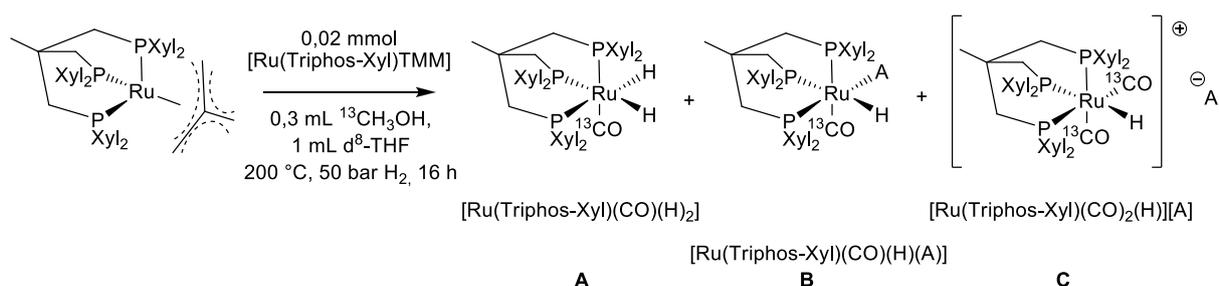
⁴ Eine bessere Aussage über die Dimerstruktur erlaubt eine Analyse der Einkristalle mittels Neutronenbeugung.

eine Übersicht über die Beobachtung der Katalysatorspezies in den verschiedenen Transformationen abgebildet. Im Folgenden wurden Untersuchungen angestellt, die ein detailliertes Bild der beiden Carbonylkomplexe [Ru(Triphos)(CO)(H)₂] und [Ru(Triphos)(CO)₂(H)][NTf₂] liefern sollten.

3.6.1. Untersuchungen zur Decarbonylierung von Methanol

In diesem Kapitel soll die Reaktivität des Katalysatorssystems gegenüber Alkoholen untersucht werden. Im Jahr 2010 beschreiben Bolm *et al.* die katalytische Dehydrierung von Methanol mittels [Ru(N₂)(H)₂(PPh₃)₃] zu Formaldehyd und Wasserstoff in einer DFT Studie^[107]. Die Decarbonylierung des entstehenden Formaldehyds wurde kürzlich ebenfalls in einer DFT Studie von Bühl *et al.* untersucht.^[108] Die Arbeiten beschreiben, dass die Decarbonylierung von Alkoholen über die intermediäre Bildung von Aldehyden erfolgt, die in einer weiteren Dehydrierung zu den Carbonylliganden umgewandelt werden. Die Aldehyde bilden sich aus dem β-Hydridtransfer eines koordinierten Methanolatliganden zum aktiven Metallzentrum.

Sowohl die Esterhydrierung als auch die C-N-Bindungsspaltung der Amidhydrierung erzeugen Alkohole, die durch die Decarbonylierung zu den Carbonylkomplexen führen können. Die Untersuchung der Decarbonylierung erfolgt in diesem Kapitel exemplarisch mit dem [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplex an ¹³C-angereichertem Methanol. Dazu wurde der Komplex in d⁸-THF gelöst und mit ¹³C-Methanol versetzt. Die Decarbonylierung führte zur Bildung von ¹³C-markierten CO-Liganden, die spektroskopisch besser zu beobachten waren. Der [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Katalysator wurde gewählt, da dieser Komplex keiner Ru-Dimerbildung unterliegt, die eine Untersuchung der Carbonylspezies erschweren würde. Die Reaktionslösung wurde bei 200 °C unter 50 bar H₂ in einem Edelstahllautoklaven erhitzt.



Schema 18: Schematische Darstellung der Decarbonylierung von ¹³C-angereichertem Methanol unter Bildung der Carbonylspezies (A = Anion, es handelt sich vermutlich um ein Methanolat-Ion).

Anschließend erfolgte die Untersuchung der Reaktionslösung mittels Mehrkern-NMR Spektroskopie. Bei der Umsetzung des [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplexes mit ^{13}C -Methanol wurden drei Spezies erhalten (Schema 18). Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigten sich drei deutliche Signalsätze (**A**, **B**, **C**) im Hydridbereich des Spektrums, die mit drei tieffeldverschobenen ^{13}C -Signalsätzen koppelten (Abbildung 23). Die korrelierenden Signale im ^{13}C -NMR Spektrum befinden sich bei einer chemischen Verschiebung zwischen $\delta (^{13}\text{C}) = 211.2\text{-}199.0$ ppm und damit in einem typischen Bereich für Carbonylliganden an einem zweiwertigen Rutheniumzentralatom, wie der Vergleich mit Carbonylkomplexen des Ru/Triphos-Komplexes ergab.^[109] Das Multiplett mittlerer Intensität bei $\delta (^1\text{H}) = -5.86$ bis -6.02 ppm zeigt eine Kopplung zum Carbonylsignal bei $\delta (^{13}\text{C}) = 206.4$ ppm. Für das Multiplett geringster Intensität bei $\delta (^1\text{H}) = -6.61$ bis -6.81 ppm zeigt das 2D-Spektrum ein Korrelationssignal zum Carbonylsignal bei $\delta (^{13}\text{C}) = 199.2$ ppm an. Das Multiplett mit der höchsten Intensität bei $\delta (^1\text{H}) = -7.38$ bis -7.50 ppm koppelt mit dem Carbonylsignal bei $\delta (^{13}\text{C}) = 211.0$ ppm. Die Reaktion des [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplexes mit Methanol führte demnach zur Bildung dreier Spezies, die sowohl Hydrid- als auch Carbonylliganden enthalten. Diese Ergebnisse belegen die Annahme, dass der Komplex unter den typischen Reaktionsbedingungen in Anwesenheit von Alkoholen zu Decarbonylierungsreaktionen neigt.

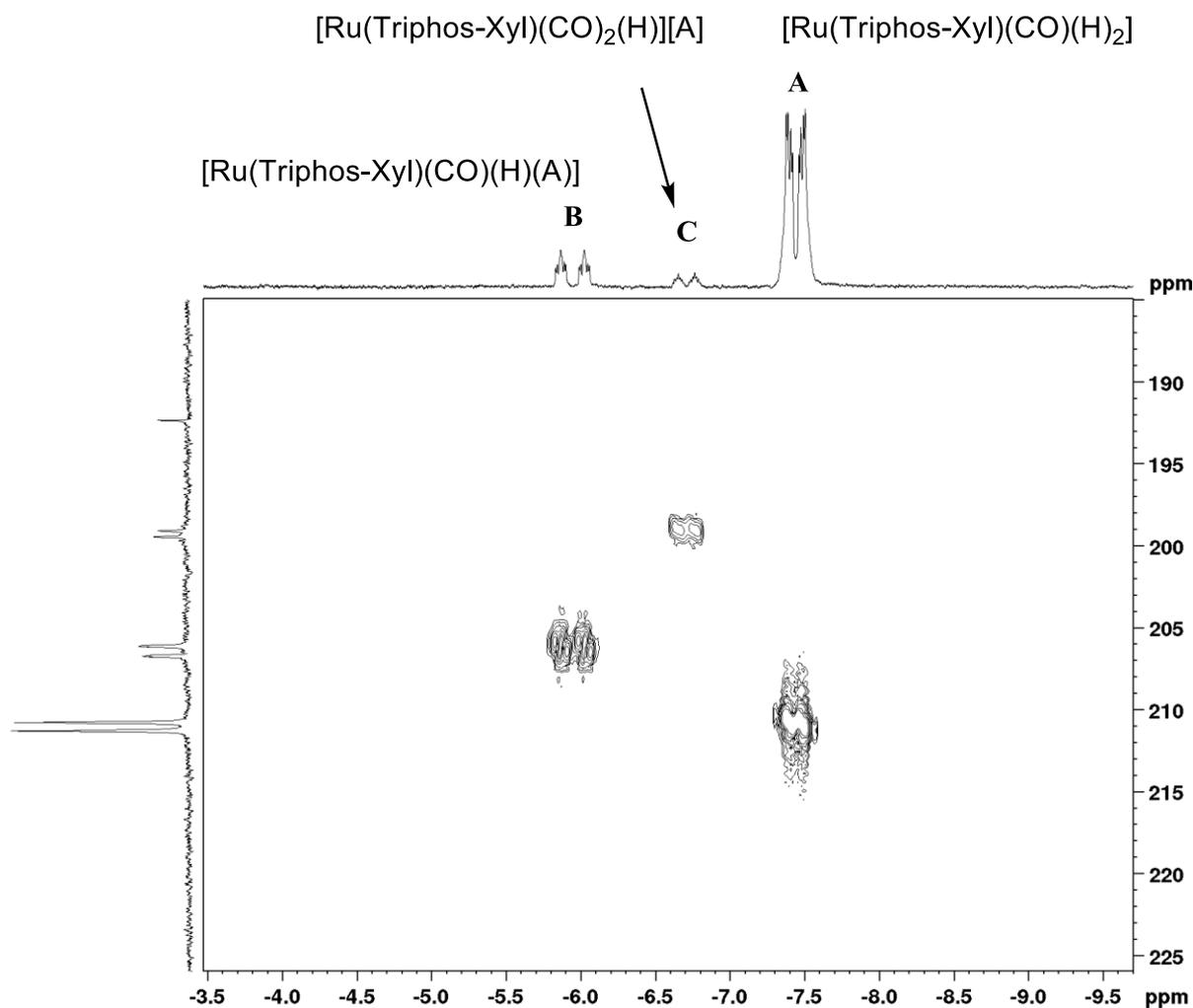


Abbildung 23: Zweidimensionales $[^1\text{H}/^{13}\text{C}\text{-HMBC}]$ -NMR Korrelationsspektrum zwischen den Hydrid- und Carbonylliganden der verschiedenen Carbonylspezies aus Schema 18).

Die drei Hydridsignalsätze können mittels zweidimensionaler $[^1\text{H}/^{31}\text{P}\text{-HMBC}]$ -NMR Korrelationsspektroskopie den jeweiligen ^{31}P -NMR Signalen zugeordnet werden. Bereits bei der Hydrierung von Carbonsäuren konnten Klankermayer und Leitner die Monocarbonylspezies $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})(\text{H})_2]$ mit einem ^{13}C -Signal bei $\delta(^{13}\text{C}) = 209.5$ ppm als einzige vorliegende Spezies nachweisen.^[39] Zudem wurde ein Signal bei $\delta(^1\text{H}) = -7.30$ (dd, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 18.3$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 50.2$ Hz) beobachtet. Die chemischen Verschiebungen beider Signale korrelieren sehr gut mit den zwei hier beobachteten Multipletts. Darüber hinaus konnten Sie dem Komplex im ^{31}P -NMR Spektrum Signale bei $\delta(^{31}\text{P}) = 34.5$ (t, 1P, $^3J_{\text{PP}} = 31.2$ Hz) und 26.7 (d, 2 P, $^3J_{\text{PP}} = 31.2$ Hz) ppm zuordnen, die ebenfalls in dem hier vorliegenden ^{31}P -NMR Spektrum beobachtet werden konnten. Da hier zusätzlich eine ^{13}C -P Kopplung auftrat, wurden in diesem Versuch zwei Multipletts höherer Ordnung bei $\delta(^{31}\text{P}) = 33.3\text{-}32.7$ (1 P) ppm und $25.4\text{-}25.3$ (2 P) ppm erhalten. Aufgrund der guten Übereinstimmung der hier beobachteten Signale zu den Signalen des isolierten $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})(\text{H})_2]$ wird davon

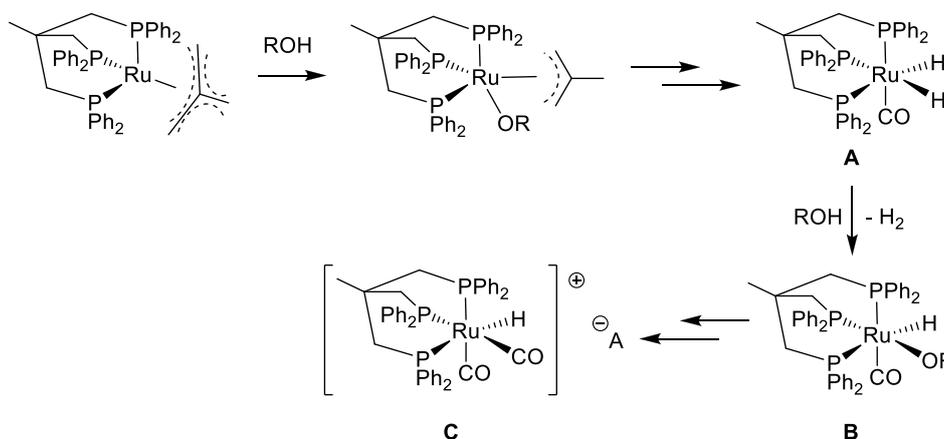
ausgegangen, dass es sich bei der Hauptspezies (Signal **A**) um $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(^{13}\text{CO})(\text{H})_2]$ handelte.

Das Signal (**B**) im Bereich von $\delta (^1\text{H}) = -5.86$ bis -6.02 ppm koppelt mit drei Signalsätzen höherer Ordnung bei $\delta (^{31}\text{P}) = 47.5-47.3$ (1 P), $11.1-10.5$ (1 P) und -1.3 bis -1.5 (1 P) ppm. Die Signale weisen ein Integralverhältnis von 1:1:1 auf und zeigen an, dass neben dem Triphos-Liganden drei unterschiedliche Liganden koordiniert sind, von denen einer der Hydrid- und einer der Carbonylligand war. Unter der Annahme, dass das Rutheniumzentrum keinem Oxidationsstufenwechsel unterlag, muss es sich bei dem unbekanntem Liganden um ein Anion handeln. Die Annahme, dass neben dem Triphos-Liganden drei weitere unterschiedliche Liganden an das Metallzentrum koordinieren, wird durch den Vergleich mit Literaturwerten gestützt: Während ihrer Untersuchungen zur Ruthenium(Triphos)-katalysierten Amidhydrierung stellten Coetzee *et al.* den Komplex $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})(\text{H})(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{-}\kappa^1\text{O})]$ dar. Dieser Komplex wies bei $\delta (^1\text{H}) = -5.56$ (ddd, 1 H) ppm ein Signal auf, welches dem am Metallzentrum koordinierten Hydridliganden zugeschrieben wird.^[37] Des Weiteren konnten sie dem Carbonylliganden ein Signal bei $\delta (^{13}\text{C}) = 203.3$ ppm zuordnen. Auch dieser Komplex weist ein Signalverhältnis von 1:1:1 für die Phosphoratome bei $\delta (^{31}\text{P}) = 52.9$ (dd, 1 P), 16.8 (dd, 1 P) und 2.8 (dd, 1 P) ppm auf. Aufgrund der hohen Übereinstimmung der Literaturwerte mit den hier gefundenen Signalen wird von einer Komplexspezies der Form $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(\text{CO})(\text{H})(\text{A})]$ ausgegangen. Bei dem unbekanntem Liganden A wird es sich vermutlich um ein Methanolation (CH_3O^-) handeln, welches an das Metallzentrum koordiniert. Die Spezies stellt das Intermediat zwischen Mono- und Dicarbonylkomplex dar, da aus der Dehydrierung des koordinierten Methanolats wiederum ein Carbonylligand entstehen kann.

Das intensitätsschwächste Hydridsignal (**C**) bei $\delta (^1\text{H}) = -6.61$ bis -6.81 ppm korreliert mit zwei Phosphormultipletts bei $\delta (^{31}\text{P}) = 16.6-16.3$ und $5.6-5.4$ ppm im Verhältnis 2:1. Im Jahr 1986 berichtet Baird über die Synthese der Verbindung $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})_2(\text{H})][\text{PF}_6]$.^[109] Die Carbonylliganden dieses Rutheniumkomplexes weisen eine chemische Verschiebung von $\delta (^{13}\text{C}) = 196.9$ ppm auf. Zudem konnte ein Hydridsignal bei $\delta (^1\text{H}) = -6.7$ ppm (dt, 1 H) gefunden werden. Die Phosphoratome des Liganden ergeben Signale im ^{31}P -NMR bei $\delta (^{31}\text{P}) = 18.4$ (d, 2 P) und 7.3 (t, 1 P) ppm. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung der analytischen Daten von Baird mit denen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass es sich bei der gefundenen Spezies um

[Ru(Triphos-Xyl)(CO)₂(H)][CH₃O] handelt. Demnach reicht die Acidität des verbleibenden Hydrids nicht aus, um das Methanolat-Ion zu protonieren.^[110] In Gegenwart starker Säuren bilden deren korrespondierende Anionen die Gegenionen zu den Dicarboxylkomplexen. So führt bspw. der Einsatz von einem Äquivalent HNTf₂ zur Bildung von [Ru(Triphos-Xyl)(CO)₂(H)][NTf₂]. Collman *et al.* berichteten bereits im Jahr 1973 über Komplexe der Art [Ru(Triphos)(CO)₂(X)][X] (mit X = Cl, Br) resultierend aus einer oxidativen Addition von Halogenen an den Ruthenium(0)-Carbonylkomplex [Ru(Triphos)(CO)₂].^[111] Er zeigte, dass die Halogensalze durch thermische Einwirkung in die Monocarbonylkomplexe [Ru(Triphos)(CO)(X)₂] unter Abspaltung eines CO-Liganden überführt werden können und nur das Hexafluorophosphatsalz [Ru(Triphos)(CO)₂(H)][PF₆] aus den Lösungen isoliert werden kann. Seitdem sind viele der Dicarboxylkomplexe mit unterschiedlichen Anionen synthetisiert worden.^[109, 112] Es gelang sogar, alle drei freien Koordinationsstellen durch CO zu besetzen, sodass der dikationische Komplex [Ru(Triphos)(CO)₃]²⁺ entstand, dessen dritter Carbonylligand durch Nucleophile angegriffen werden kann.^[113, 114] Erst kürzlich zeigten Miller *et al.*, dass sich die Mono- und Dicarboxylkomplexe ebenfalls mit dem stickstoffzentrierten N-Triphos^{Ph} (N(CH₂PPh₂)₃) darstellen lassen.^[115]

Die Isotopenmarkierung der Carbonylliganden machte den Nachweis der Mono- und Dicarboxylkomplexe sowie des Intermediats zwischen den beiden Spezies möglich. Mit diesem Experiment gelang der Nachweis der schrittweisen Bildung der verschiedenen Carbonylspezies (Schema 19).



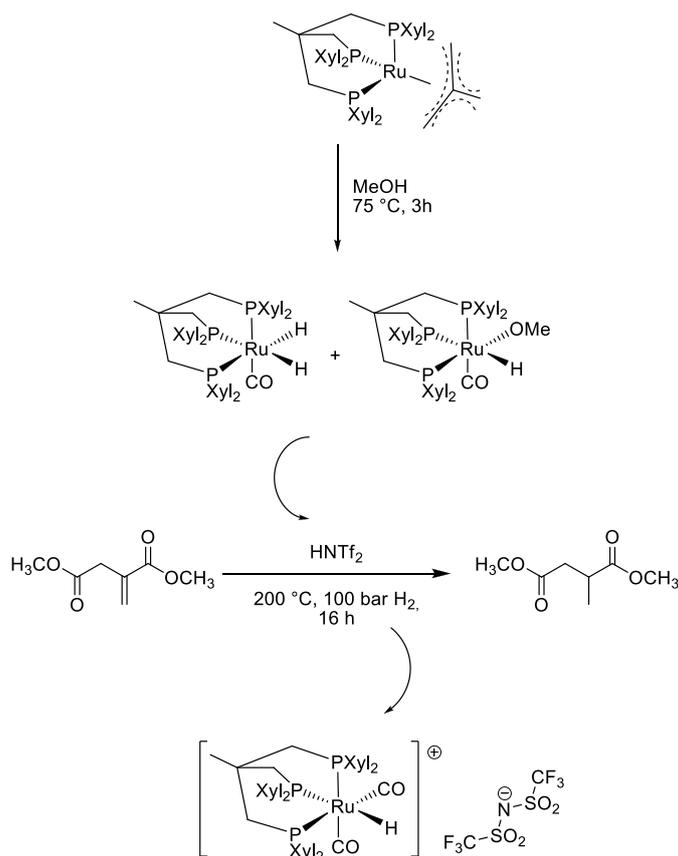
Schema 19: Die schrittweise Decarbonylierung von Alkoholen (ROH) unter Bildung der Carbonylspezies exemplarisch für den [Ru(Triphos)TMM]-Komplex (A = Anion).

Es konnte gezeigt werden, dass der Komplex unter neutralen Bedingungen hauptsächlich den Monocarbonylkomplex A (67 %) bildet. Die Spezies

[Ru(Triphos-Xyl)(CO)(H)(OCH₃)] bildet sich zu 25 % und der Dicarboxylkomplex (**C**) liegt in Abwesenheit von Säure nur zu 8 % vor. Der Dicarboxylkomplex entsteht aus einer mehrstufigen Reaktion mit Alkoholen, welche sowohl die Produkte der C-O- als auch der C-N-Bindungsspaltung sind.

3.6.2. Untersuchungen zur Aktivität der Carbonylkomplexe

Nachdem gezeigt werden konnte, dass der Komplex mit Methanol unter der Bildung von drei Carbonylspezies reagiert, soll die Frage geklärt werden, ob der Katalysator durch die Decarbonylierung von Alkoholen irreversibel deaktiviert wird. Dazu wurde der Komplex [Ru(Triphos-Xyl)TMM] in Methanol für 3 Stunden zum Sieden erhitzt (Schema 20), währenddessen sich selektiv die Dihydridspezies (**A**) und die zuvor beschriebene [Ru(Triphos-Xyl)(CO)(H)(OCH₃)] (**B**) Spezies bildeten. Das Methanol wurde im Hochvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit einem Äquivalent HNTf₂ und Dimethylitakonat in 1,4-Dioxan gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei 200 °C und 100 bar H₂ zur Reaktion gebracht. Bei diesen Bedingungen ist der [Ru(Triphos)TMM]-Komplex in der Dimethylitakonathydrierung aktiv (Abschnitt 4.2).



Schema 20: Schematische Darstellung der Hydrierung von Dimethylitakonats unter Verwendung *in-situ* erzeugter Carbonylspezies.

Nach der Katalyse wurde ausschließlich Methylbernsteinsäuredimethylester erhalten (Schema 20), der aus der Doppelbindungshydrierung des Dimethylitakonats stammt. Der carbonylierte Katalysator konnte die C=C-Doppelbindungen hydrieren, verlor jedoch jegliche Aktivität in der Esterhydrierung. Nach der Katalyse lag ausschließlich die Dicarbonylmonohydridspezies (C) vor, die wahrscheinlich aus der Reaktion des Komplexes mit Spuren von verbliebenem Methanol stammt. Das Experiment weist nicht notwendigerweise auf die Inaktivität der Monocarbonylspezies hin, zeigt aber eindeutig, dass die Dicarbonylspezies keine katalytische Aktivität gegenüber Esterfunktionen besitzt. Des Weiteren führte Dimethylitakonats im Gegensatz zur Lävulinsäure nicht zur Dissoziation des Carbonylliganden, da die Katalyse ansonsten wie im Falle der Carbonsäurehydrierung zumindest geringen Umsatz aufweisen würde.^[38, 39]

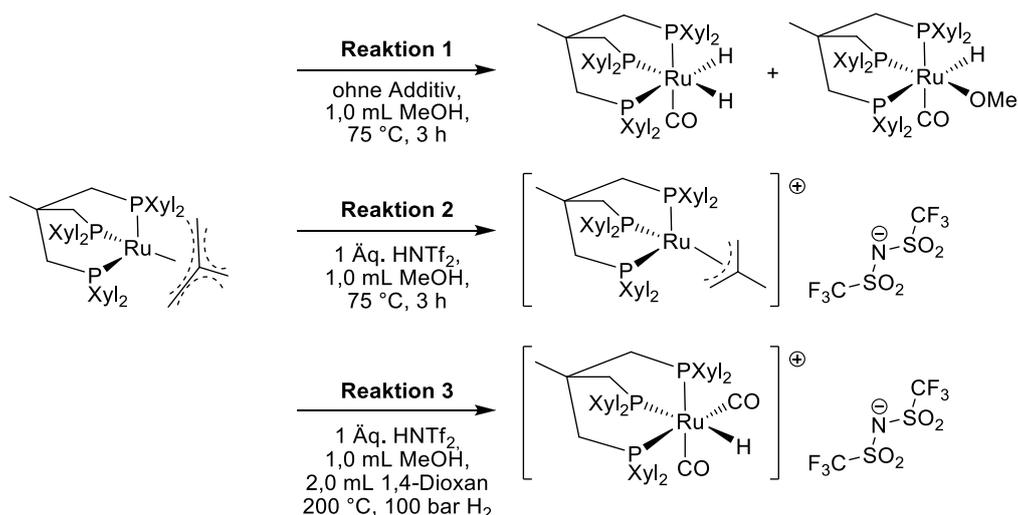
3.6.3. Untersuchung des Säureeinflusses

Die Stabilität des kationischen [Ru(Triphos)(CO)₂(X)]⁺-Komplexes (mit X = Cl, Br) ist von dessen Anion abhängig.^[111] Im Jahr 1973 konnten Collman und Mitarbeiter zeigen, dass

sich das Hexafluorophosphatsalz des Komplexes isolieren ließ, während sich das entsprechende Chlorid zum Monocarbonylkomplex $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})(\text{Cl})_2]$ umwandelte. Es kann also angenommen werden, dass die Zugabe von HNTf_2 zu einem stabileren Dicarbonylkomplex führt und dadurch dessen Bildung in Gegenwart von Alkoholen bevorzugt wird. Des Weiteren ruft die Zugabe der Säure einen Wechsel des neutralen zum kationischen Reaktionsmechanismus hervor, in dem der in Abschnitt 3.2 charakterisierte Komplex $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(\text{H})(\text{H}_2)][\text{NTf}_2]$ die aktive Spezies ist.^[41, 42] In diesem Jahr berichteten Klankermayer und Leitner über die Anwendung des Katalysators [Ru(Triphos)TMM] in der selektiven Reduktion verschiedener polarer Bindungen.^[48] Dabei zeigten sie, dass die Zugabe katalytischer Mengen HNTf_2 zur Vermeidung der Bildung oder zur Reaktivierung der Monocarbonylspezies $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})(\text{H})_2]$ führte. Durch die Entwicklung des [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplexes, der keiner Dimerbildung mehr unterliegt, wurde die genaue Untersuchung der Decarbonylierungsvorgänge möglich. Hier sollte unter Verwendung von [Ru(Triphos-Xyl)TMM] der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluss das Säureadditiv auf die Bildung der Carbonylspezies hat. Im Katalyseteil dieser Dissertation (Kapitel 4) wird sich abzeichnen, dass die Zugabe der Säure einen positiven Einfluss auf die Katalyse nimmt. Jedoch findet in Gegenwart von HNTf_2 auch die unerwünschte Bildung des $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(\text{CO})_2(\text{H})][\text{NTf}_2]$ -Komplexes statt, der in der Esterhydrierung inaktiv ist..

Zur Untersuchung des Säureeinflusses wurde der Komplex ohne und mit der Zugabe eines Äquivalents HNTf_2 in Methanol für 3 h zum Sieden erhitzt (Schema 21). Unter neutralen Bedingungen (Reaktion 1) ging der Komplex in Lösung und nach kurzer Zeit fiel ein hellgelber Feststoff aus. Die Analyse des ^{31}P -NMR Spektrums der methanolhaltigen Reaktionslösung zeigt die selektive Bildung des Monocarbonylkomplexes (**A**) (75 %) und der $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(\text{CO})(\text{H})(\text{OCH}_3)]$ (**B**) Spezies (25 %). Die Carbonylspezies hat ihren Ursprung in der Decarbonylierung von Methanol wie im Kapitel 3.6.1 gezeigt werden konnte. Die Zugabe von HNTf_2 (1 Äq.) (**Reaktion 2**) führt hingegen zur selektiven Protonierung des TMM-Liganden, sodass der Komplex nun in der Form $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(2\text{-Methylallyl})][\text{NTf}_2]$ vorliegt.⁵ Für diese Annahme spricht ein deutlich sichtbares Singulett bei $\delta (^{31}\text{P}) = 41.79$ ppm im ^{31}P -Spektrum der Reaktionslösung. In Gegenwart von HNTf_2 konnte keine Decarbonylierung beobachtet werden.

⁵ Die Identifizierung der Spezies erfolgt in Form einer NMR-spektroskopischen Untersuchung zur Protonierung der [Ru(Triphos)TMM]-Komplexe in der Dissertation von D. Limper.



Schema 21: Schematische Darstellung der Reaktion zwischen MeOH und [Ru(Triphos-Xyl)TMM].

Zur Bildung des Carbonylkomplexes muss demzufolge intermediär ein Alkoxyolatkomplex vorliegen. Durch die Reaktionen in Schema 21 konnte gezeigt werden, dass Methanol den TMM-Liganden unter Bildung eines Alkoxyolatkomplexes protonieren kann (**Reaktion 1**). Wurde der TMM-Ligand hingegen bereits von HNTf₂ protoniert, reicht die Acidität von Methanol nicht aus, um den verbleibenden 2-Methylallylliganden zu protonieren, wie **Reaktion 2** zeigte. Demzufolge ist die Protonierung des Trimethylenmethanliganden leichter als die des 2-Methylallylliganden. Deshalb kann sich unter sauren Bedingungen in Abwesenheit von Wasserstoff kein Methanolatligand bilden und somit auch kein Carbonylkomplex entstehen. In Gegenwart von Wasserstoff wird der 2-Methylallylligand durch eine heterolytische Spaltung eines koordinierten nichtklassischen Hydrids protoniert, sodass ein Dihydridkomplex bzw. ein Monohydridkomplex in Gegenwart von Säure entsteht. In **Reaktion 3** wurde der Dicarboxylkomplex [Ru(Triphos-Xyl)(CO)₂(H)][NTf₂] (**C**) quantitativ gebildet. Die Acidität von Methanol reicht demzufolge zur Protonierung eines Hydridliganden unter Ausbildung von elementarem Wasserstoffs aus. Auf diese Weise entsteht ein Methanolatkomplex, bei dem der Methanolatligand auf die eben beschriebene Weise decarbonyliert werden kann.

In Gegenwart von Säure wurde bisher ausschließlich der Dicarboxyl- und nicht der Monocarboxylkomplex beobachtet. Im vorangegangenen Abschnitt konnte durch die Decarbonylierung von ¹³C-angereichertem Methanol gezeigt werden, dass der Monocarboxylkomplex die erste Stufe der Bildung des Dicarboxylkomplexes darstellt. Ausgehend von der Beobachtung, dass unter neutralen Bedingungen hauptsächlich der Monocarboxyl-

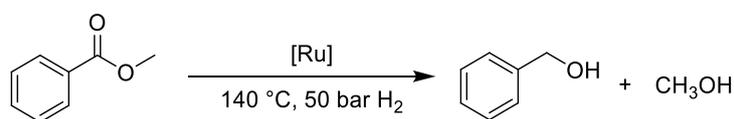
komplex gebildet wird, muss die Säure die Ausbildung des Dicarbonylkomplices begünstigen. Auch die intermediäre [Ru(Triphos-Xyl)(CO)(H)(OCH₃)] (**B**) Spezies konnte in Gegenwart von Säure nicht beobachtet werden. Vermutlich wird der Hydridligand durch die starke Säure HNTf₂ unter Abspaltung von Wasserstoff und gleichzeitiger Ausbildung des kationischen Komplexes [Ru(Triphos-Xyl)(CO)(OCH₃)]⁺[NTf₂]⁻ protoniert. Ausgehend von diesem Komplex würde eine Decarbonylierung des Methanolats direkt zum Dicarbonylkomplice führen. Der Katalysator ist unter sauren Bedingungen stabiler gegenüber Alkoholen als ohne die Zugabe von HNTf₂.

Das Experiment unterstreicht, dass die Ausbildung eines Alkoxylatkomplexes zur Decarbonylierung von Alkoholen notwendig ist. Die Gegenwart von HNTf₂ inhibiert die Bildung von Alkoxylatkomplexen, wodurch die Decarbonylierung weniger stark ausgeprägt ist als unter neutralen Reaktionsbedingungen.

4. Katalyse

4.1. Katalytische Hydrierung von Methylbenzoat

Die Diskussion der strukturellen Merkmale der neuen Komplexe anhand ihrer Molekülstrukturen in Kapitel 2.3 ergab, dass der Komplex [Ru(Triphos-Xyl)TMM] eine erhöhte sterische Abschirmung des katalytisch aktiven Zentrums gegenüber den Übrigen aufweist. Im Folgenden sollten die dargestellten Komplexe in der homogenkatalysierten Esterhydrierung von Methylbenzoat (Schema 22) eingesetzt werden, um die Auswirkungen der veränderten Ligandensphären auf die Aktivität und Stabilität des Katalysators zu ermitteln.



Schema 22: Rutheniumkatalysierte Hydrierung von Methylbenzoat zu Benzylalkohol und Methanol.

4.1.1. Einfluss des Ligandenrückgrates auf die katalytische Esterhydrierung

Zu Beginn der Katalysatoruntersuchungen sollte festgestellt werden, welchen Einfluss die Methylgruppe im Ligandenrückgrat auf dessen Eigenschaften hat. Dazu wurden jeweils Katalysen mit [Ru(Triphos)TMM] und [Ru(Triphos-Tol)TMM] und ihrer entsprechenden um eine Methylgruppe reduzierten H-Triphos-Liganden ohne Additive durchgeführt (Tabelle 7). Zudem wurden ^{31}P -NMR-Spektren von den Reaktionslösungen nach den Katalysen gemessen, um die vorliegenden Katalysatorspezies zu untersuchen.

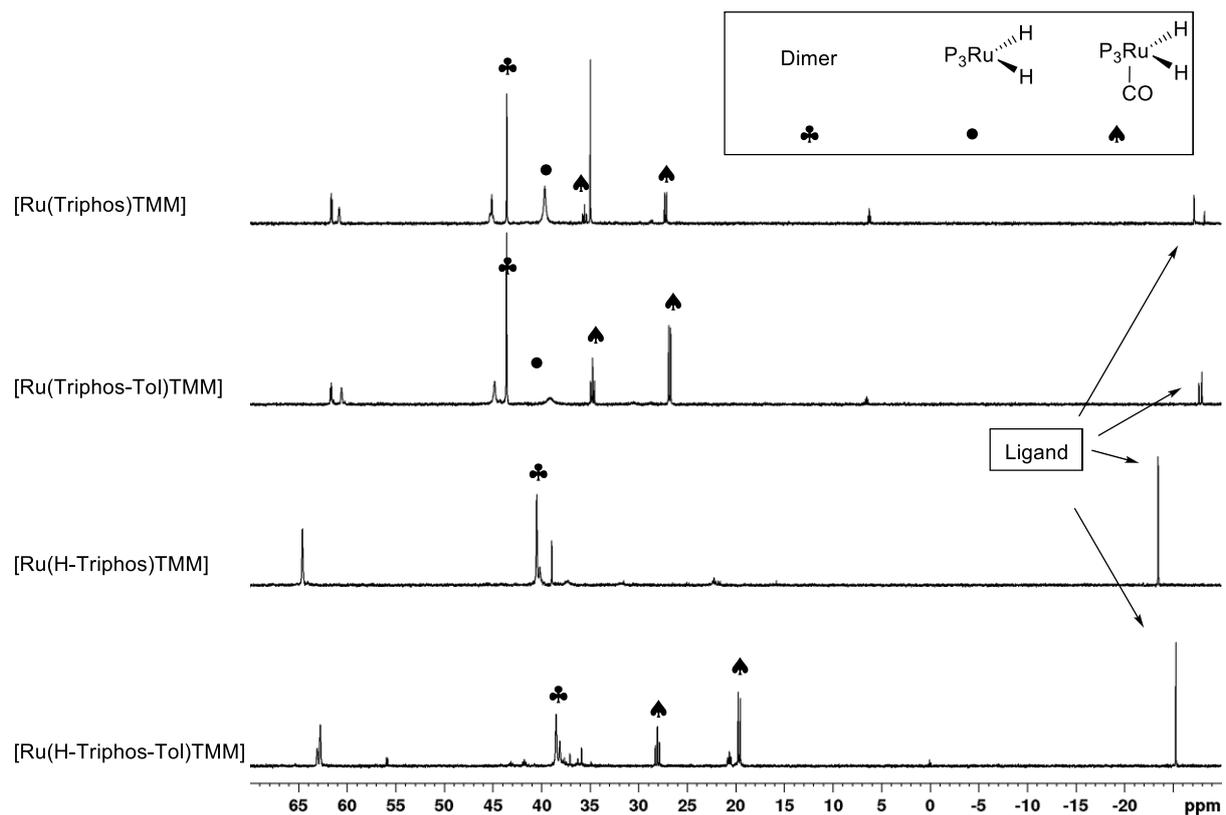
Der Komplex [Ru(Triphos)TMM] setzte den Ester Methylbenzoat mit einer sehr guten Ausbeute von 96 % zu den entsprechenden Alkoholen Benzylalkohol und Methanol um (Eintrag 1). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Katalyse (Abbildung 24) wies hauptsächlich die charakteristischen Signale des Ru-Dimers und der aktiven Spezies auf, während der Dihydridomonocarbonylkomplex nur in geringer Konzentration vorlag. Der Einsatz von [Ru(Triphos-Tol)TMM] (Eintrag 2) führte zu einer höheren Ausbeute von 99 % und einem qualitativ höheren Anteil des Carbonylkomplexes.

Tabelle 7: Untersuchung des Ligandeneinflusses auf die Hydrierung von Methylbenzoat.

Eintrag	Katalysator	Benzylalkohol (in %)
1	[Ru(Triphos)TMM]	96
2	[Ru(Triphos-Tol)TMM]	99
3	[Ru(H-Triphos)TMM]	43
4	[Ru(H-Triphos-Tol)TMM]	97

Reaktionsbedingungen: 1,0 mmol Methylbenzoat, 0,02 mmol Katalysator, 0,8 mL 1,4-Dioxan, 0,2 mL d⁸-THF, 140 °C, 50 bar H₂, 6 h. Ausbeuten bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie, Ausbeute = Umsatz.

Wurde anstelle des [Ru(Triphos)TMM] der [Ru(H-Triphos)TMM]-Komplex eingesetzt, konnte signifikant weniger Ester zum Benzylalkohol (43 %, Eintrag 3) umgesetzt werden. Während die ersten beiden Katalysatoren kaum Ligandendissoziation aufwiesen, wurde im Falle des [Ru(H-Triphos)TMM] ein großer Anteil an nicht koordiniertem Liganden bei einer chemischen Verschiebung von δ (³¹P) = -23,5 ppm gefunden.

Abbildung 24: ³¹P-NMR Spektren der Reaktionslösungen aus Tabelle 7 (P₃ = Triphos-Ligand).

Die Dissoziation des Liganden ist eine weitere Form der irreversiblen Katalysatordeaktivierung, da nichtkomplexiertes Ruthenium(II) zu elementarem Ru(0) reduziert wird und aus der Lösung ausfällt. Der Komplex [Ru(H-Triphos)TMM] weist eine äußerst schlechte

Löslichkeit in cyclischen Ethern auf und degeneriert während der Katalyse. Obwohl die Löslichkeit des [Ru(H-Triphos-Tol)TMM] gegenüber dem [Ru(H-Triphos)TMM] deutlich höher ist, lag eine vergleichbare Menge des dissoziierten Liganden nach der Katalyse vor. Trotzdem spricht der erzielte Umsatz von 97 % des [Ru(H-Triphos-Tol)TMM]-Katalysator dafür, dass die *p*-Methylsubstitution im Vergleich zur Katalyse mit [Ru(H-Triphos)TMM] einen positiven Einfluss auf die Hydrierung von Methylbenzoat hat.

Obwohl die Molekülstrukturen keinen signifikanten Einfluss der fehlenden Methylgruppe im Rückgrat auf die Struktur des Katalysators aufzeigten, fanden sich deutliche Unterschiede in dessen Stabilität, Aktivität und im Löslichkeitsverhalten. Trotz der guten Katalyseergebnisse unter Einsatz des [Ru(H-Triphos-Tol)TMM] wurden die H-Triphos-Liganden in dieser Dissertation nicht weiter untersucht. Aufgrund der deutlich ausgeprägten Katalysatordegeneration durch Ligandendissoziation von den Metallzentren ist die gewünschte Stabilität dieser Katalysatoren nicht gegeben. Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf der Untersuchung der Liganden des ursprünglichen Rückgrats, welches die Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom enthält.

4.1.2. Einfluss der Temperatur auf die Katalysatoraktivierung

In diesem Kapitel sollte der Temperatureinfluss auf die rutheniumkatalysierte Esterhydrierung untersucht werden. Dazu wurden mit einer Reaktionszeit von 8 h und einer Katalysatorbeladung von 0,5 Mol-% gezielt Bedingungen gewählt, bei denen Vorversuche nur teilweisen Umsatz ergaben und die sich deshalb für einen Vergleich der Katalysatoren eigneten. Des Weiteren sollte geklärt werden, ob der vergrößerte Raumanspruch der Ligandensphäre zu einer leichteren Abspaltung des TMM-Liganden und damit zu einer schnelleren Aktivierung des Komplexes führt (Kapitel 2.3). Deshalb wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auch für die Komplexe der Liganden Triphos-Tol, Triphos-^tBuPh und Triphos-Xyl untersucht. Die Ergebnisse der Hydrierungen sind in Abbildung 25 dargestellt.

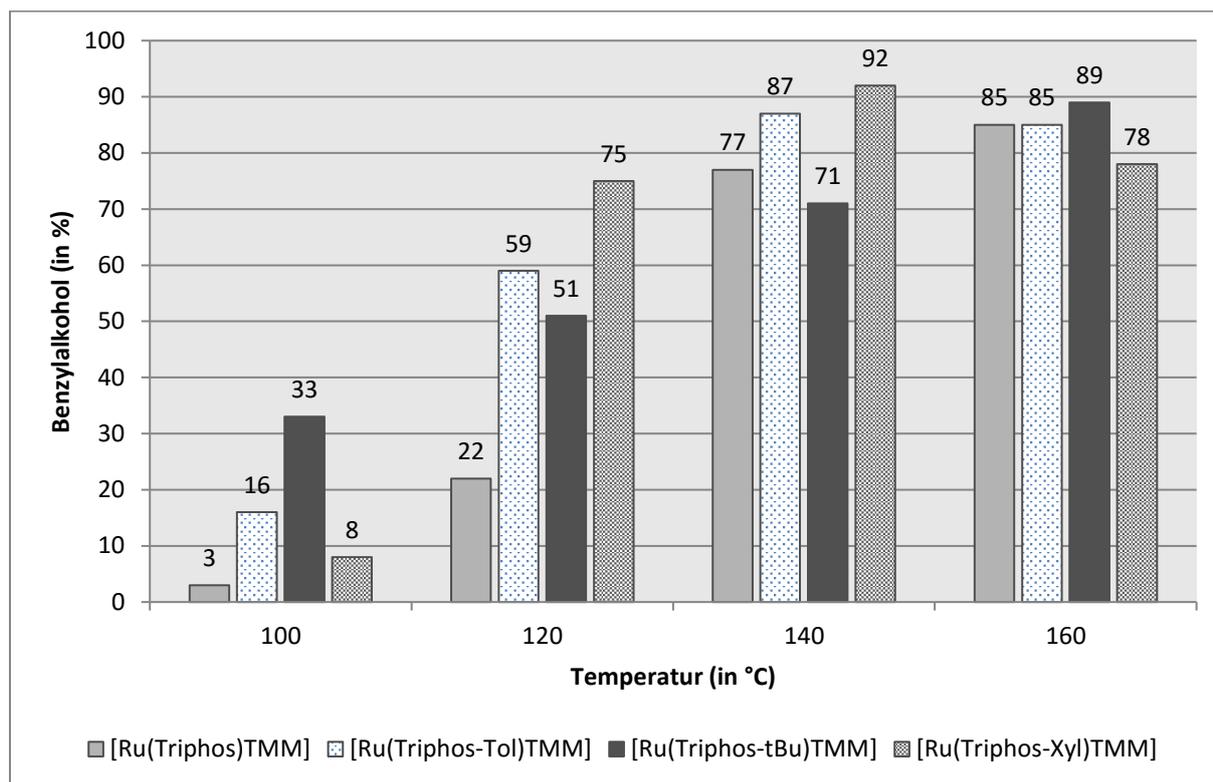


Abbildung 25: Temperaturvariation der katalytischen Hydrierung von Methylbenzoat (1,0 mmol Methylbenzoat, 0,5 Mol-% Katalysator, 1,0 mL 1,4-Dioxan, 8 h, 50 bar H₂).

Bei einer Temperatur von 100 °C lieferte der [Ru(Triphos)TMM] nur 3 % Benzylalkohol. Der Komplex [Ru(Triphos-Xyl)TMM] erreicht eine Ausbeute von 8 %, der Tolyll-Komplex 16 % und die Katalyse mit [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM] zeigt eine signifikant höhere Ausbeute von 33 %. Der Trend setzt sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C fort. Die Katalysatoren [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM] und [Ru(Triphos-Tol)TMM] zeigten mit 51 % bzw. 59 % vergleichbare Ausbeuten an Benzylalkohol, lagen aber bereits deutlich über dem Ergebnis des Katalysators [Ru(Triphos)TMM] mit 22 % Ausbeute. Der signifikanteste Unterschied war in der Katalyse mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] zu beobachten, dessen Benzylalkoholausbeute mit 74 % bereits 53 Prozentpunkte über der von [Ru(Triphos)TMM] lag.

Der Komplex [Ru(Triphos-Xyl)TMM] erzielte bei 140 °C die höchste Benzylalkoholausbeute (92 %). Ein vergleichbares Ergebnis lieferte der [Ru(Triphos-Tol)TMM]-Katalysator mit 87 %. Bei 140 °C konnte auch mit [Ru(Triphos)TMM] eine gute Ausbeute (77 %) erreicht werden, die das Ergebnis des [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM]-Komplexes um 6 Prozentpunkte übertraf.

Bei 160 °C steigerte sich die Benzylalkoholausbeute für den Komplex [Ru(Triphos)TMM] auf 85 % und für [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM] auf 89 %. Es bleibt zu klären, warum die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 160 °C bei den Katalysen mit [Ru(Triphos-Tol)TMM] (85 %) und [Ru(Triphos-Xyl)TMM] (78 %) zu niedrigeren Umsätzen führte. Dazu wurden die Reaktionslösungen der Katalysen mit dem Komplex [Ru(Triphos-Xyl)TMM] mittels ³¹P-NMR untersucht. Die Spektren sind in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur in Abbildung 26 dargestellt.

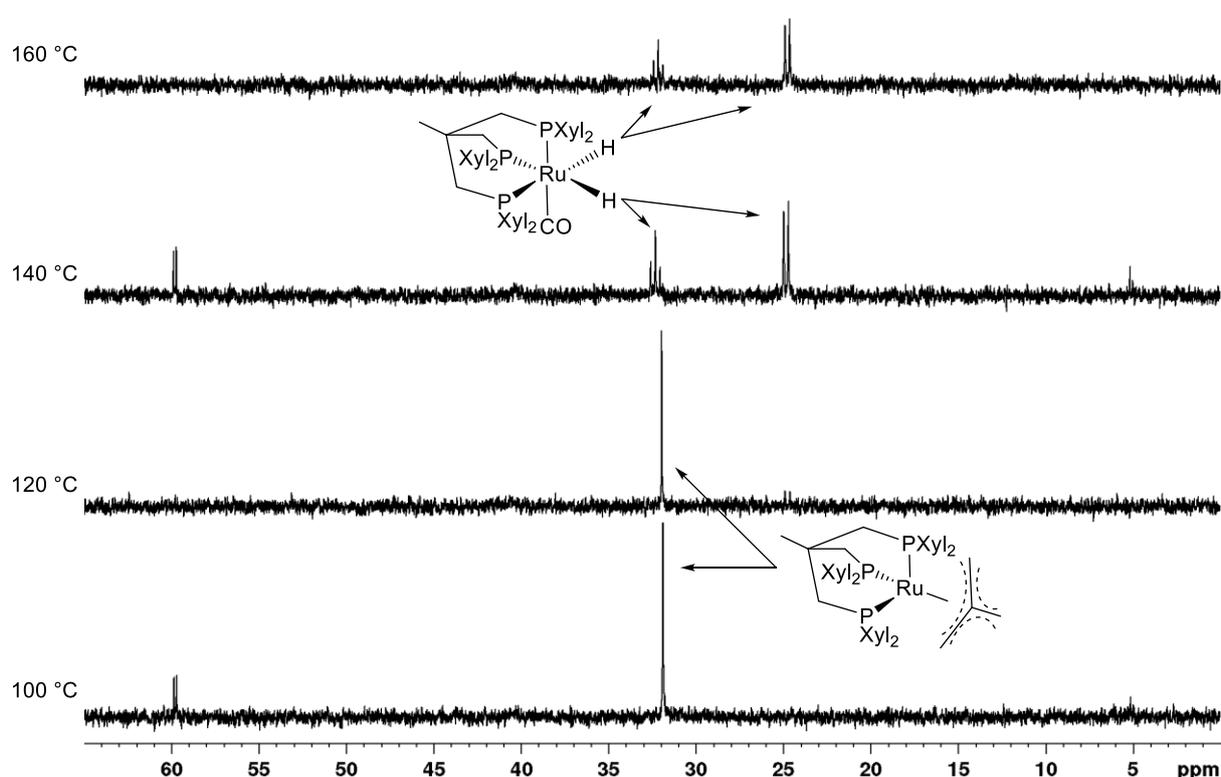


Abbildung 26: ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen der katalytischen Hydrierung von Methylbenzoat (0,5 Mol-% [Ru(Triphos-Xyl)TMM], 8 h, 1,0 mL 1,4-Dioxan, 0,1 mL d₈-THF wurde nachträglich hinzugefügt).

In den Spektren der Katalysen mit den Reaktionstemperaturen 160 °C und 140 °C konnte der Dihydridomonocarbonylkomplex [Ru(Triphos-Xyl)(CO)(H)₂] (A) nachgewiesen werden. Bei 140 °C wurde neben dem Carbonylkomplex noch die in Kapitel 3.3 identifizierte aktive Substratspezies nachgewiesen, wie die Signale bei $\delta(^{31}\text{P}) = 59.8$ (d, ³J_{PP} = 19.6 Hz) und 5.2 (t, ³J_{PP} = 19.5 Hz) ppm zeigen. Es muss davon ausgegangen werden, dass der Carbonylkomplex in der Esterhydrierung keine Aktivität aufweist und dass die Decarbonylierung ab einer Reaktionstemperatur von 140 °C in Konkurrenz zur Esterhydrierung auftritt. Die Spektren zeigen, dass der Katalysator ab einer Temperatur von 140

°C innerhalb von 8 h vollständig aktiviert vorlag, da kein TMM-Komplex mehr beobachtet werden konnte. Bei Temperaturen von 120 °C und 100 °C keine Decarbonylierung beobachtet, jedoch wird ersichtlich, dass selbst nach 8 h Reaktionszeit nichtaktivierter TMM-Komplex vorlag.

Im Kapitel 2.3 wurde bei der Betrachtung der Molekülstrukturen vorgeschlagen, dass die Abspaltung des TMM-Liganden durch einen erhöhten Raumbedarf des Triphos-Liganden bevorzugt würde. Im Temperaturbereich zwischen 100 – 140 °C stellte sich heraus, dass die Umsätze der Reaktionen mit den Katalysatoren in fast allen Fällen höher waren als der Umsatz der Reaktion mit [Ru(Triphos)TMM] als Katalysator. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer schnelleren Aktivierung der Komplexe, kann aber bedingt durch die Anwesenheit weiterer Einflüsse (Deaktivierungsreaktionen, intrinsische Aktivität der Komplexe) nicht zweifelsfrei belegt werden.

Die Untersuchungen in diesem Abschnitt zeigen, dass die höchsten Ausbeuten in der Esterhydrierung bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C erzielt werden konnten. Eine Reaktionstemperatur höher als 140 °C hatte einen negativen Einfluss auf die Katalyse, da die konkurrierende Decarbonylierung von Alkoholen zur Deaktivierung der Katalysatoren führte. Die gleiche Beobachtung der Temperaturabhängigkeit wurde bei der Hydrierung von *N*-Acetanilid gemacht, bei welcher der Hydridoacetatokomplex [Ru(Triphos)(OAc)(H)] bei Temperaturen zwischen 150 °C und 210 °C den [Ru(Triphos)(CO)(H)₂]-Komplex bildete.^[37]

4.1.3. Einfluss der Temperatur auf die Bildung der CO-Komplexe

In Abwesenheit weiterer Additive bei der katalytischen Hydrierung von Methylbenzoat konnte im vergangenen Abschnitt gezeigt werden, dass der [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Katalysator bei Temperaturen ab 140 °C nach der Reaktion zu großen Teilen als Carbonylkomplex vorlag. Unter den gewählten Bedingungen zeigte sich bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C eine geringere Benzylalkoholausbeute als bei der Katalyse mit 140 °C. Um die Ursache der Umsatzverminderung zu untersuchen, wurde die Hydrierung von Methylbenzoat in Gegenwart von HNTf₂ bei 140 °C und 200 °C untersucht. Dazu wurde wieder der Katalysator [Ru(Triphos-Xyl)TMM] verwendet, um die störenden Einflüsse der Dimerbildung auszuschließen. Der Druckverlauf wurde in Abbildung 27 zur genauen Beobachtung der Reaktion digital aufgezeichnet.

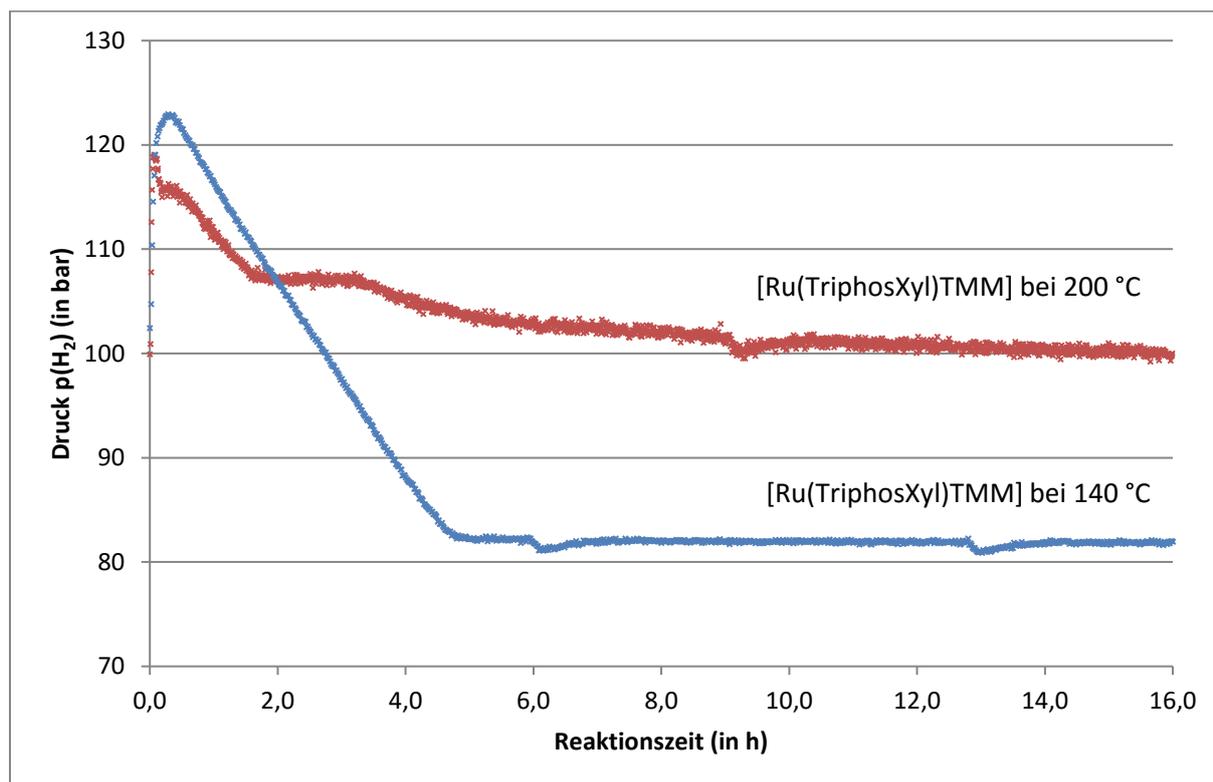


Abbildung 27: Druckverlauf der Hydrierung von Methylbenzoat mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] bei 140 °C und 200 °C (10,0 mmol Methylbenzoat, 0,01 mmol [Ru(Triphos-Xyl)TMM], 0,01 mmol HNTf₂, 2,0 mL 1,4-Dioxan, 100 bar H₂, 16 h). Artefakte der Messmethode bei ca. 6 h, 9 h und 13 h. Der anfängliche Druckanstieg wird durch das isochore Aufheizen der Autoklaven verursacht.

Die Hydrierung bei 140 °C wies einen linearen Druckverlauf auf, der für eine Reaktion ohne Katalysatordeaktivierung bis zum Verbrauch des Substrates spricht. Es wurden 92 % Benzylalkohol bei vollständigem Methylbenzoatumsatz erhalten (Eintrag 4, Tabelle 8, Abschnitt 4.1.6). Nach ca. 5 h kam der Druckverlust und damit die Reaktion zum Erliegen. Bei 200 °C hingegen wies der Katalysator zu Beginn eine moderate Aktivität auf, die ab einer Reaktionszeit von 2 h deutlich abnahm. Trotzdem wurden lediglich 61 % Methylbenzoat nach 16 h umgesetzt. Die Ausbeute von Benzylalkohol (36 %) war deutlich geringer als bei der Katalyse bei 140 °C. Zudem bildeten sich 16 % Dibenzylether. Die Untersuchung der Reaktionslösung mittels ³¹P-NMR Spektroskopie nach der Reaktion ergab, dass sich in beiden Reaktionen der kationische Dicarboxylkomplex [Ru(Triphos-Xyl)(CO)₂H][NTf₂] (**C**) gebildet hat. In der Katalyse bei 200 °C lag ausschließlich der Dicarboxylkomplex vor, während bei 140 °C eine weitere, nicht identifizierte Spezies beobachtet wurde. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Esterhydrierung bei 140 °C bevorzugt abläuft. Sobald dem Katalysator kein Substrat mehr zur Verfügung steht, reagiert er mit den Produktalkoholen und bildet den Dicarboxylkomplex. Dies führt zu der Annahme, dass die Bildung der Carbonylkomplexe eine konsekutive Deaktivierung des Katalysators in der Methylbenzoathydrierung darstellt.

Die experimentellen Befunde sind ein Indiz für eine starke Temperaturabhängigkeit der Carbonylkomplexbildung, die schon in Abschnitt 4.1.2 für die Katalyse unter neutralen Bedingungen beobachtet wurde. Im Gegensatz zur Katalyse unter neutralen Bedingungen führt die Gegenwart von HNTf_2 zur Bildung der $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(\text{CO})_2(\text{H})][\text{NTf}_2]$ -Spezies (C). Trotz der hohen Katalysatorstabilität kann die Reaktionstemperatur deshalb nicht beliebig erhöht werden, da ansonsten die Katalysatordeaktivierung verstärkt auftritt.

4.1.4. Katalytische Esterhydrierung in Methanol

In diesem Abschnitt wurde die Bedeutung der Decarbonylierung für die homogenkatalytische Hydrierung von Methylbenzoat untersucht. Es wurde bereits gezeigt, dass die Reaktivität des Komplexes gegenüber Methanol durch die Zugabe von HNTf_2 herabgesetzt wird (Abschnitt 3.6.3). Die Decarbonylierung von Alkoholen durch den Katalysator ist eine temperaturabhängige Reaktion, die bei Temperaturen oberhalb von 140 °C einen negativen Einfluss auf die Hydrierung von Methylbenzoat hat. Bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C lieferten alle untersuchten Katalysatoren ausgezeichnete Benzylalkohol-ausbeuten. In Gegenwart saurer Additive wurde der Dicarbonylkomplex $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})(\text{CO})_2\text{H}][\text{NTf}_2]$ nach der Katalyse trotz der hohen Aktivität nachgewiesen.

Es stellt sich die Frage, wie das Vorliegen einer inaktiven Spezies mit der Beobachtung der hohen Aktivität in Einklang zu bringen ist. Um den Einfluss der Alkoholkonzentration zu bestimmen, wurde die Katalyse bei 140 °C (Abbildung 27) mit einer Katalyse verglichen, die anstelle von 1,4-Dioxan in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Die Druckverläufe sind im Vergleich in Abbildung 28 dargestellt.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Decarbonylierung ab dem Erreichen einer gewissen Alkoholkonzentration einsetzt. Der Druckverlauf der Katalyse in Methanol zeigt eindeutig, dass der Katalysator $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ selbst in Methanol als Lösungsmittel ausgezeichnete Aktivitäten aufweist. Die gemessene TOF_{in} übertraf mit 273 h^{-1} die in 1,4-Dioxan bestimmte TOF_{in} von 247 h^{-1} . Die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit in Methanol lässt sich durch die höhere Gaslöslichkeit von Wasserstoff in Methanol erklären.^[116] Nach der Reaktion wurden bei quantitativem Umsatz des Methylbenzoats trotz des großen Methanolüberschusses fast ausschließlich Benzylalkohol (94 %) und nur Spu-

ren an Benzylmethylether (1 %) nachgewiesen. Das Experiment zeigt, dass die Decarbonylierung und die damit einhergehende Deaktivierung des Katalysators nicht von der Alkoholkonzentration abhängig ist, da die Katalyse selbst in Methanol als Lösungsmittel bei einem Substrat/Katalysatorverhältnis von 1000:1 ohne Aktivitätseinbußen vollständig ablief. Der lineare Druckabfall ist ein Indiz dafür, dass keine kontinuierlichen Deaktivierungsprozesse des Katalysators vorlagen.

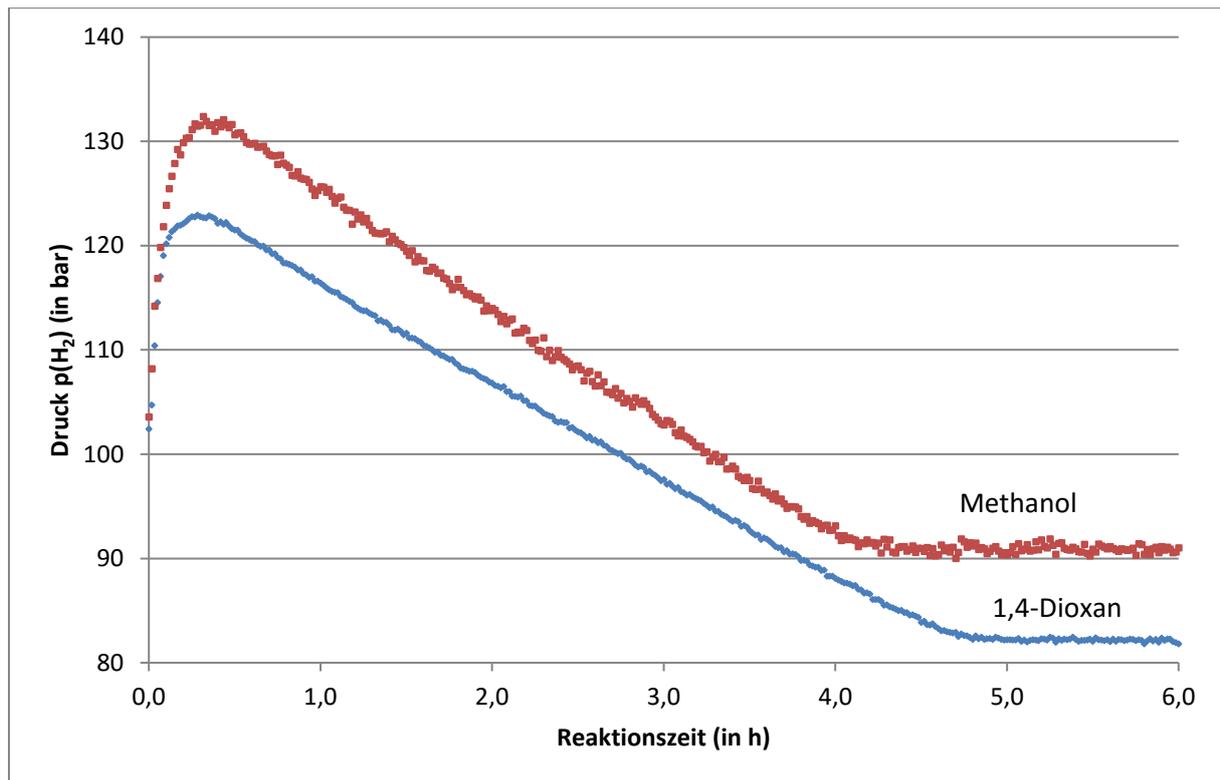


Abbildung 28: Vergleich der Druckverläufe der Hydrierung von Methylbenzoat in 1,4-Dioxan und Methanol als Lösungsmittel (10,0 mmol Methylbenzoat, 0,01 mmol [Ru(Triphos-Xyl)TMM], 0,01 mmol HNTf₂, 2,0 Lösungsmittel, 100 bar H₂, 16 h). Der anfängliche Druckanstieg wird durch das isochore Aufheizen der Autoklaven verursacht.

Des Weiteren weist der lineare Druckverlauf auf eine Massentransferlimitierung der Reaktion hin, da sich der Wasserstoffverbrauch bedingt durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration ansonsten verlangsamen müsste. Aus diesem Grund wurde die katalytische Hydrierung von Methylbenzoat in Methanol mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten durchgeführt. In Abbildung 29 sind die Druckverläufe der Katalysen bei 200, 400 und 1000 Umdrehungen pro Minute (U/min) abgebildet. Es wird ersichtlich, dass die Rührgeschwindigkeit einen deutlichen Einfluss auf die Katalyse nimmt. Alle Hydrierungen aus Abbildung 29 erreichten vollständigen Umsatz des Methylbenzoats zu Benzylalkohol und Methanol. Während die Reaktion bei 200 U/min nach ca. 5 Stunden abgeschlossen war, brauchte die Reaktion

bei 400 U/min nur noch ca. 4 h Reaktionszeit. Das Ergebnis ist vergleichbar mit der Hydrierung bei 700 U/min aus Abbildung 28. Durch die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 1000 U/min war es möglich, die Reaktion derart zu beschleunigen, dass nur noch eine Reaktionszeit von ca. 1 h benötigt wurde. Das entspricht einer Steigerung der durchschnittlichen Geschwindigkeit TOF_{av} (Definition siehe Abschnitt 6.3) von ca. 200 h^{-1} bei 200 U/min auf 1000 h^{-1} bei 1000 U/min. Die voneinander verschiedenen Enddrücke werden durch leichte Variationen der Anfangsdrücke hervorgerufen. Die Variation der Rührgeschwindigkeit zeigt, dass unter Verwendung von Methanol als Lösungsmittel mit hoher Wasserstofflöslichkeit eine Limitierung des Massentransfers des Wasserstoffs in die Reaktionslösung besteht. Ein vergleichendes Experiment bei 1000 U/min in 1,4-Dioxan zeigte, dass der Effekt in dem Lösungsmittel mit niedrigerer Wasserstofflöslichkeit geringer ausfällt.

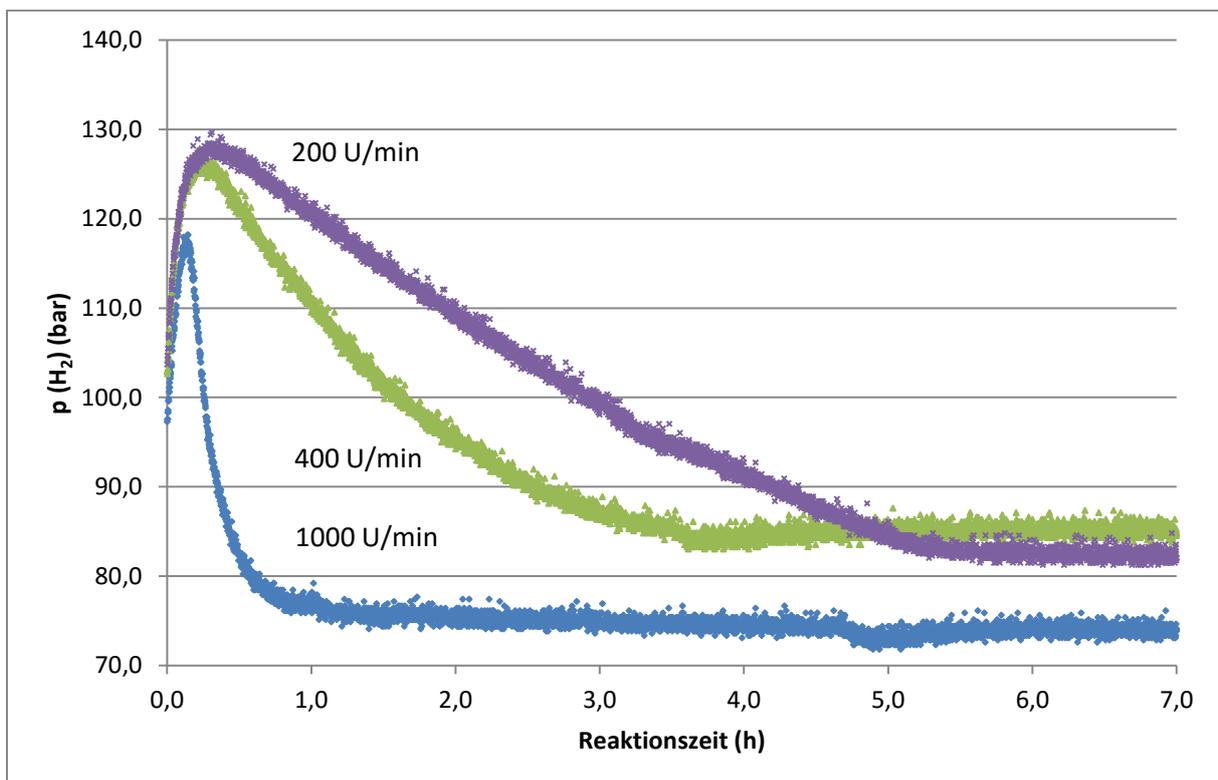


Abbildung 29: Katalytische Hydrierung von Methylbenzoat in Methanol bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten. (10,0 mmol Methylbenzoat, 0,01 mmol [Ru(Triphos-Xyl)TMM], 0,01 mmol HNTf₂, 2,0 mL Methanol, 100 bar H₂, 16 h). Der anfängliche Druckanstieg wird durch das isochore Aufheizen der Autoklaven verursacht.

Die Decarbonylierung ist eine irreversible Deaktivierungsreaktion, deren Verhinderung bisher nicht gelang. Die Experimente in den vergangenen Abschnitten zeigten aber, dass die Decarbonylierung durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen kontrolliert werden kann. Dabei ist insbesondere darauf zu achten, dass die Reaktionstemperatur für die

Hydrierung von Methylbenzoat nicht über 140 °C erhöht werden sollte. Des Weiteren trägt ein konstanter Wasserstoffdruck bei hohen Rührgeschwindigkeiten zur Langzeitstabilität des Katalysators bei. Es wurde ersichtlich, dass die Decarboxylierung eine Herausforderung der Reaktionsführung anstelle der zugrundeliegenden chemischen Reaktionen ist.

Die Stabilität des Katalysators [Ru(Triphos-Xyl)TMM] hängt bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C auch von der Substratkonzentration ab. Eine Verbesserung der Langzeitstabilität kann durch eine konstante Substratkonzentration realisiert werden. Ideale Systeme, die konstante Bedingungen anbieten, sind kontinuierlich betriebene Reaktoren. Bei kontinuierlicher Reaktionsführung werden die Substratströme konstant zudosiert und die Produktströme kontinuierlich abgeführt. Der Einsatz homogener Katalysatoren in kontinuierlich betriebenen Reaktoren birgt insbesondere Probleme der Immobilisierung der Katalysatoren. In Kapitel 4.4 wurde die Fragestellung der Immobilisierung untersucht.

4.1.5. Vergleich der Ru-Triphos-Katalysatoren in der Hydrierung von Estern

In diesem Kapitel sollte der Einfluss der Liganden auf die katalytische Hydrierung von Estern ermittelt werden. Zum Vergleich der Katalysatoraktivität wurde Methylbenzoat in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 140 °C hydriert. Dazu wurde ein Druck von 50 bar H₂ und eine Katalysatorbeladung von 1,0 Mol-% verwendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 30 dargestellt.

Bei sehr kurzen Reaktionszeiten von nur 2 h wurde noch ein starker Einfluss der Aktivierungsgeschwindigkeit auf die Aktivität der Katalysatoren beobachtet. Die Aktivitätsreihenfolge ist ähnlich zu der aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit (Abschnitt 4.1.2, Abbildung 25). Nach 2 h Reaktionszeit setzte der Katalysator [Ru(Triphos)TMM] nur einen geringen Teil des Methylbenzoats zu Benzylalkohol (25 %) um. Bessere Ergebnisse erzielte der Katalysator [Ru(Triphos-Tol)TMM] mit 37 % Ausbeute. Eine höhere Produktalkohol ausbeute von 53 % erreichte der Komplex [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM].

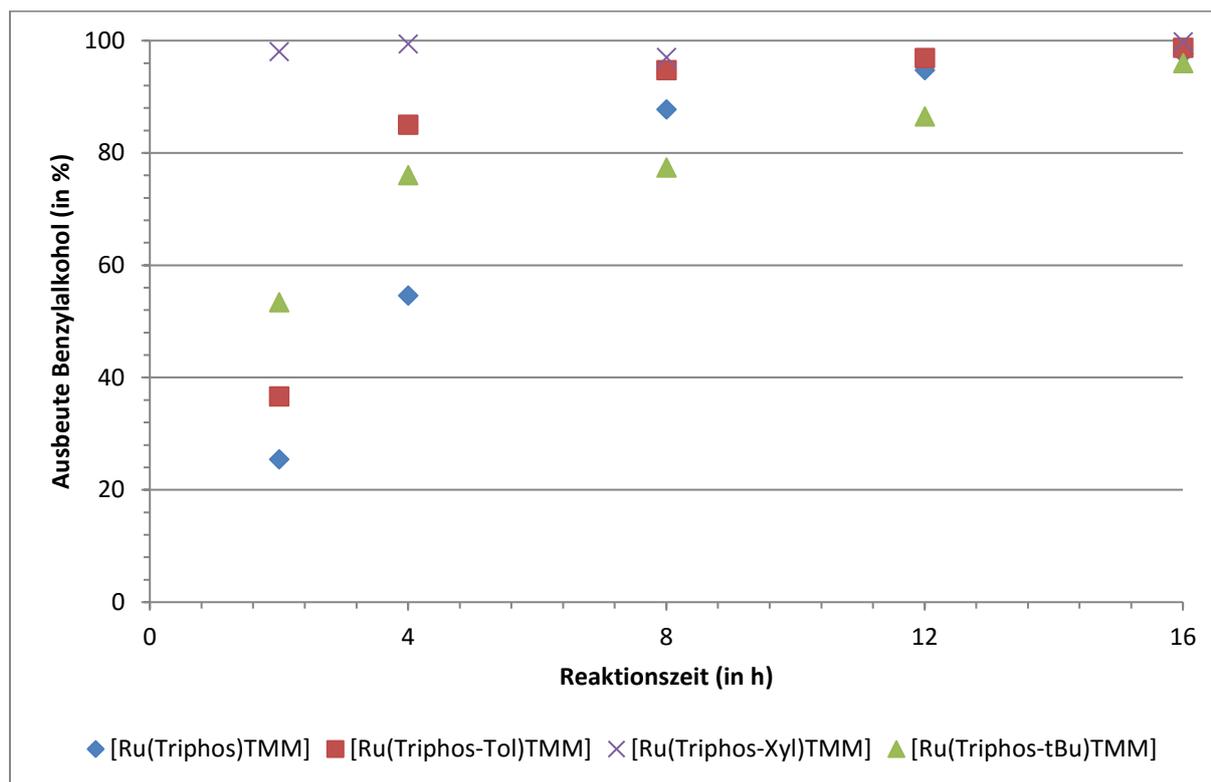


Abbildung 30: Reaktionsprofil der katalytischen Hydrierung von Methylbenzoat in Abhängigkeit der Reaktionszeit (1,0 Mol-% Katalysator, 140 °C, 50 bar H₂, 1,0 mL 1,4-Dioxan).

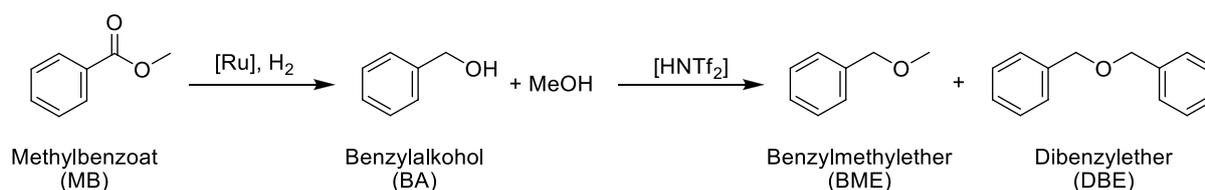
Der Katalysator [Ru(Triphos-Xyl)TMM] konnte das Methylbenzoat nach 2 Stunden bei 140 °C fast quantitativ zum Benzylalkohol (98 %) reduzieren. Mit fortschreitender Reaktionsdauer erreichten auch die übrigen Komplexe bessere Ausbeuten. Während der Komplex [Ru(Triphos-Xyl)TMM] nach 4 h bereits quantitative Umsätze (>99 %) lieferte, übertraf der [Ru(Triphos-Tol)TMM]-Komplex mit 85 % Ausbeute bereits die Aktivität des [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM] mit 76 % um 9 Prozentpunkte. Der Komplex [Ru(Triphos)TMM] erreichte eine geringere Ausbeute von 55 % Benzylalkohol. Bei 8 h Reaktionszeit zeigte der Komplex [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM] eine Ausbeute von 77 %. Nach 16 h Reaktionszeit erzielten alle Katalysatoren [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM] (96 %), [Ru(Triphos)TMM] (97 %) und [Ru(Triphos-Tol)TMM] (>99 %) und [Ru(Triphos-Xyl)TMM] (>99 %) quantitative Ausbeuten an Benzylalkohol.

In den Versuchen zum Temperatureinfluss (Abschnitt 4.1.2) zeigte sich, dass die Aktivierung der Komplexe unter neutralen Bedingungen nicht instantan abläuft, sondern langsam erfolgt. Bedingt durch die unterschiedliche Aktivierungsgeschwindigkeit kann der Umsatz nicht zu einer Aktivität umgerechnet werden, die auf der Stoffmenge des aktiven Katalysators beruht. Deshalb konnte hier nicht abschließend geklärt werden, ob die sig-

nifikant verbesserten Umsätze des [Ru(Triphos-Xyl)TMM] gegenüber den übrigen Komplexen auf eine höhere Aktivität oder Aktivierungsgeschwindigkeit zurückzuführen sind. Es bleibt festzuhalten, dass der Katalysator bei kurzen Reaktionszeiten wesentlich bessere Ergebnisse als der [Ru(Triphos)TMM] erzielte und dessen Ausbeute um 73 Prozentpunkte übertraf.

4.1.6. Einfluss der Triphos-Liganden auf die Katalysatorselektivität

Die Katalysatoren wurden in den vorangegangenen Kapiteln auf ihre katalytische Aktivität gegenüber Methylbenzoat als Modells substrat der Esterhydrierung untersucht. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auch von dem Massentransfer von Wasserstoff in die Reaktionslösung abhängig ist. Bisher konnte der Einfluss der Liganden auf die Hydrierung von Methylbenzoat nur tendenziell ermittelt werden. Um genauere Aussagen treffen zu können, wurde der Substratumsatz quantifiziert und daraus die Aktivitäten der Katalysatoren berechnet. Zu diesem Zweck wurden in diesem Kapitel Hydrierungen von Methylbenzoat unter optimierten Bedingungen durchgeführt.



Schema 23: Schematische Darstellung der Hydrierung von Methylbenzoat zu Benzylalkohol und Methanol mit konsekutiven Veretherungsreaktionen (Dimethylether ist bei Raumtemperatur gasförmig und konnte nicht beobachtet werden).

In Vorversuchen zeigte D. Limper, dass die Zugabe von HNTf₂ zu einer signifikanten Verbesserung der Katalysatoraktivität beiträgt.⁶ Des Weiteren verläuft die Aktivierung des Katalysators durch die Protonierung des TMM-Liganden deutlich schneller. Auf diese Weise können die Einflüsse der unterschiedlichen Aktivierungsgeschwindigkeiten der Komplexe (Abschnitt 4.1.5) vernachlässigt werden. Das Substrat/Katalysatorverhältnis (S/C) wurde auf 1000 zu 1 (mol/mol) erhöht und der Substratverbrauch aus dem H₂-Verbrauch berechnet. Dazu wurde das Innenvolumen des Reaktors genau bestimmt und der

⁶ Genauere Untersuchungen zum Einfluss von Säure auf den Katalysator in Form von Reaktionskinetiken werden in der Dissertation von D. Limper beschrieben.

Druck mit einem digitalen Druckabnehmer aufgezeichnet (Abschnitt 6.3). Zusätzlich wurden die Ether (Schema 23), die aus der säurekatalysierten Veretherung der Produktalkohole entstehen, quantifiziert.

Tabelle 8: Ausbeuten der Hydrierung von Methylbenzoat in Anwesenheit von HNTf₂ mit digitalem Druckabnehmer (siehe auch Abbildung 31).

Eintrag	Katalysator	Y (BA)	Y (BME)	Y (DBE)	TOF _{in} [h ⁻¹]
1	[Ru(Triphos)TMM]	62	19	18	654
2	[Ru(Triphos-Tol)TMM]	72	13	12	558
3	[Ru(Triphos-An)TMM]	93	0	0	279
4	[Ru(Triphos-Xyl)TMM]	92	0	0	247

Reaktionsbedingungen: 10,0 mmol Methylbenzoat, 0,01 mmol Katalysator, 0,01 mmol HNTf₂, 2,0 mL 1,4-Dioxan, 140 °C, 100 bar H₂, 16 h. Die Ausbeute von Dibenzylether wurde auf 1 Äquivalent Benzylalkohol normiert ($Y(\text{DBE}) = 2 \cdot n(\text{DBE})/n(\text{MB})$). Die Berechnung der TOF_{in} wird im Experimentellen Teil 6.3 exemplarisch beschrieben. Alle Katalysen erreichten >99 % Umsatz des Methylbenzoats.

Die Druckverlaufskurven weisen wie bereits im vorangegangenen Kapitel auf eine Massentransferlimitierung der Reaktionsgeschwindigkeit hin. Deshalb sind die ermittelten Aktivitäten nicht miteinander vergleichbar, sondern dienen hier lediglich als „untere Grenze“ der Katalysatoraktivität. Als Kennzahl für die Katalysatoraktivität wird die *Turnover Frequencies* (TOF_{initial}) für die Komplexe bestimmt. Für alle Katalysatoren wurde der Wasserstoffverbrauch zwischen 30 min und 60 min Reaktionszeit zur Berechnung herangezogen, da die Druckfunktion in der Zeit durch eine Ausgleichsgerade hinreichend genau beschrieben wird (Abbildung 31).

Der Komplex [Ru(Triphos)TMM] erreichte eine TOF_{in} von 654 h⁻¹ (Eintrag 1) in der Hydrierung von Methylbenzoat. In Abwesenheit von HNTf₂ erreichte der Katalysator lediglich eine TOF von 41 h⁻¹ und ist damit in Gegenwart des Additives um das 16fache aktiver.^[48] Der Druckverlauf der Katalyse mit [Ru(Triphos)TMM] zeigt als Einziger eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration, wie sie für eine Reaktion mit einer Ordnung größer oder gleich 1 erwartet wird. Ebenfalls sehr gute Aktivitäten konnten für die Komplexe [Ru(Triphos-Tol)TMM] (558 h⁻¹, Eintrag 2), [Ru(Triphos-An)TMM] (279 h⁻¹, Eintrag 3) und [Ru(Triphos-Xyl)TMM] (247 h⁻¹, Eintrag 4) ermittelt werden, wobei der Druck linear zur Reaktionszeit abnahm.

Aus den Ergebnissen in Tabelle 8 wird ersichtlich, dass die Reaktionen unter Verwendung der Katalysatoren [Ru(Triphos)TMM] und [Ru(Triphos-Tol)TMM] zur Bildung von Benzylmethylethern und Dibenzylethern führten, während in den Reaktionen der beiden

anderen Katalysatoren keine Veretherung auftrat. Da die Veretherung keine metallkatalysierte Reaktion ist, sollten die Liganden keinen Einfluss auf die Produktselektivität haben. Keine der in Abbildung 31 dargestellten Druckverläufe weist auf eine Katalysatordeaktivierung während der Reaktion hin, die sich ggf. durch einen Rückgang des Wasserstoffverbrauches bemerkbar machen würde. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen nach den Katalysen ergab jedoch, dass für die erstgenannten Fälle, bei denen Veretherung auftrat, quantitativ das jeweilige Ru-Dimer als inaktive Spezies vorlag. Für die Reaktion mit $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ als Katalysator wurde ausschließlich der $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl}(\text{CO})_2(\text{H}))][\text{NTf}_2]$ -Komplex gefunden, während im Falle des $[\text{Ru}(\text{Triphos-An})\text{TMM}]$ keine bekannte Spezies nachgewiesen werden konnte. Das bedeutet, dass die Veretherung als Konsekutivreaktion mit der Art der Katalysatordeaktivierung korreliert. Im Falle der Dimerbildung wurde Veretherung beobachtet, während in Gegenwart des Dicarbonylkomplexes keine Ether nachgewiesen werden konnten. Die Dimerbildung führt zur Freisetzung mindestens eines Äquivalents HNTf_2 , welches als Katalysator für die Veretherung diene.

Der lineare Wasserstoffverbrauch in der Reaktion mit $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ als Katalysator ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Decarbonylierung und damit die Deaktivierung erst in signifikantem Maße stattfinden, sobald das Substrat aufgebraucht wurde. Andernfalls hätte die Katalyse einen unvollständigen Umsatz aufweisen müssen, da es sich bei dem Dicarbonylkomplex in der Esterhydrierung um eine inaktive Spezies handelt.

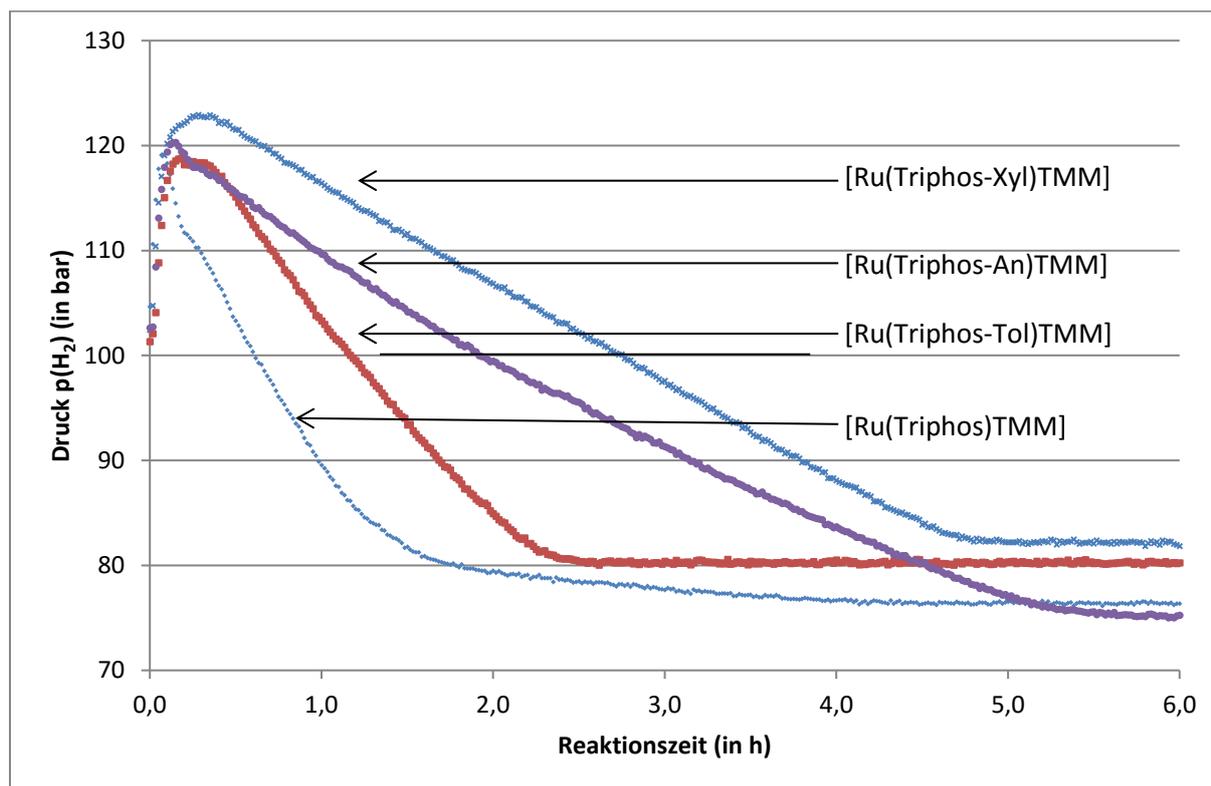


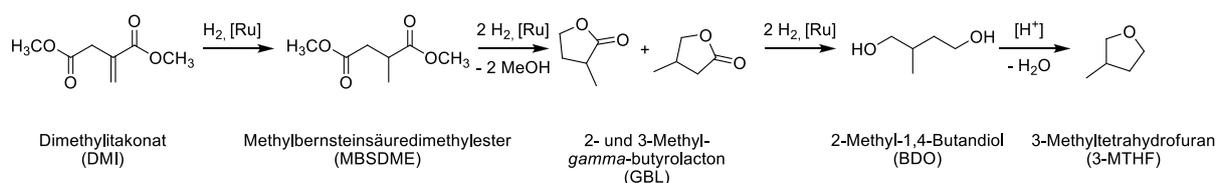
Abbildung 31: Druckverlauf der Hydrierung von Methylbenzoat in Gegenwart von HNTf₂ (10,0 mmol Methylbenzoat, 0,01 mmol Katalysator, 0,01 mmol HNTf₂, 2,0 mL 1,4-Dioxan, 140 °C, 100 bar H₂, 16 h). Der anfängliche Druckanstieg wird durch das isochore Aufheizen der Autoklaven verursacht.

4.2. Katalytische Hydrierung von Dimethylitakonat

Die homogenkatalytische Hydrierung von Estern ist nicht nur für katalytische Transformationen in der Synthesechemie von Interesse, sondern kann aufgrund der ubiquitär vorkommenden Carbonsäurederivaten auch zur Umwandlung von Biomasse verwendet werden. Biomasse weist keine einheitliche Struktur auf, sondern besteht aus einer Vielzahl unterschiedlicher Strukturen und Funktionalitäten, zu deren Umwandlung verschiedene Katalysatoren eingesetzt werden müssen.^[117] Auch hier bietet sich der Einsatz des [Ru(Triphos)TMM]-Komplexes an, da er aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität und seiner vielseitigen Anwendungen einen idealen Katalysator darstellt, um der hohen Diversität der Biomasse zu begegnen. Im Rahmen des Exzellenzclusters „Tailor-Made Fuels from Biomass“ der RWTH Aachen University wird die selektive Defunktionalisierung von Biomasse zu kraftstofftauglichen Molekülen erforscht. In diesem Zusammenhang wird die selektive Defunktionalisierung von Zuckern untersucht. Ein großer Teil der Biomasse besteht aus Zuckern, deren Sauerstoffgehalt durch selektive Dehydratisierungs/Hydrierungsschritte herabgesetzt werden kann.^[118, 119] Itakonsäure (IA) kann fermentativ aus Zuckern gewonnen werden und wurde von Engendahl und Geilen in ihren

Dissertationen bereits intensiv als Plattformchemikalie zur Herstellung von 3-Methylbutan-1,4-diol (BDO) und 3-Methyltetrahydrofuran (3-MTHF) studiert.^[120, 121]

In diesem Kapitel wird die Aktivität der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren gegenüber Dimethylitakononat untersucht. Das Substrat Dimethylitakononat (Schema 24) ist dabei nicht nur deshalb interessant, weil es als biogener Rohstoff als Quelle für das Treibstoffadditiv 3-Methyltetrahydrofuran (3-MTHF) dient, sondern auch weil dessen Erzeugung verschiedene anspruchsvolle katalytische Transformationen beinhaltet.



Schema 24: Schematische Darstellung der katalytischen Hydrierung von Dimethylitakononat mit den wichtigsten Produkten.

Die erste katalytische Transformation stellt die Hydrierung der C=C-Doppelbindung dar, die das Dimethylitakononat (DMI) zum Methylbernsteinsäuredimethylester (MBSDME) umwandelt. Im nächsten Schritt wird eine der beiden voneinander verschiedenen Esterfunktionen hydriert und der entstehende Alkohol unter Abspaltung eines Äquivalents Methanol zum 2- bzw. 3-Methyl- γ -butyrolacton (GBL) hydriert. Welches der beiden Isomere entsteht, hängt von der Selektivität des Katalysators bzgl. der Esterfunktion ab. Der cyclische Ester wird in einem weiteren Hydrierungsschritt ringöffnend zum 2-Methyl-1,4-Butandiol (BDO) hydriert. Die katalytische Transformation verbraucht ein Äquivalent Wasserstoff für die Hydrierung der Doppelbindung, und für jede Esterfunktion jeweils zwei Äquivalente, sodass insgesamt 5 Mol H₂ pro Mol BDO eingebaut werden. Der Produktalkohol BDO kann durch eine säurekatalysierte Kondensation zum 3-Methyltetrahydrofuran (3-MTHF) zyklisiert werden.

4.2.1. Hydrierung von DMI unter neutralen Bedingungen

Die ersten Untersuchungen fanden in Anlehnung an die Hydrierung von Methylbenzoat bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C statt. Bei der Hydrierung von Dimethylitakononat muss gegenüber der Hydrierung von Methylbenzoat pro Mol Substrat anstelle einer Esterfunktion eine Doppelbindung und zwei Esterfunktionen hydriert werden, um das Substrat vollständig in BDO umzusetzen. Die folgenden Experimente wurden bei einem

Wasserstoffdruck von 100 bar durchgeführt. Unter den in Tabelle 9 gewählten Reaktionsbedingungen erzielte der Komplex [Ru(Triphos)TMM] eine gute Ausbeute des BDO (77 %, Eintrag 1).

Tabelle 9: Hydrierung von Dimethylitakonat unter neutralen Bedingungen.

Eintrag	Katalysator	MBSDME (in %)	MGBL (in %)	1,4-BDO (in %)
1	[Ru(Triphos)TMM]	6	9	77
2	[Ru(Triphos-Tol)TMM]	0	0	>99
3	[Ru(Triphos-Xyl)TMM]	0	0	>99

Reaktionsbedingungen: 1,0 mmol Dimethylitakonat, 0,01 mmol Katalysator, 140 °C, 100 bar H₂, 16 h

Die Berechnung der Turnover Number erfolgt für Dimethylitakonat im Bezug auf die umgesetzte Stoffmenge der Esterfunktion, da der Katalysezyklus für jede Funktion individuell durchlaufen wird. In dieser Betrachtungsweise entspricht der Umsatz eines Moleküls DMI zu BDO einer TON von 2. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Hydrierung der Doppelbindung ebenfalls durch das Metallzentrum katalysiert wird. Die katalytische Reduktion der C=C-Doppelbindung ist aber im Vergleich der Esterreduktion wesentlich schneller und hat keinen Einfluss auf die Reaktionszeit. Für die Katalysatoren [Ru(Triphos-Tol)TMM] und [Ru(Triphos-Xyl)TMM] wurde jeweils eine BDO-Ausbeute von >99 % erhalten (Einträge 2 & 3), die einer TON von 200 für die Hydrierung der Esterfunktionen entspricht.

In Abbildung 32 wurden die entsprechenden ³¹P-NMR Spektren der Hydrierungen dargestellt. Das Ru-Dimer weist eine intensive rote Farbe auf, sodass sich dessen Bildung bereits an der Färbung der Reaktionslösung bemerkbar macht. Die Untersuchung mittels ³¹P-NMR zeigten, dass die Katalysatoren [Ru(Triphos)TMM] und [Ru(Triphos-Tol)TMM] größtenteils das Ru-Dimer gebildet hatten, während in der Katalyse mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] ausschließlich der gelbe Komplex [Ru(Triphos)(CO)(H)₂] vorlag. Mit der Entwicklung des [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Katalysators wurde die Dimerbildung als Hauptdeaktivierungsweg des Katalysators in der katalytischen Hydrierung von Estern erfolgreich ausgeschaltet.

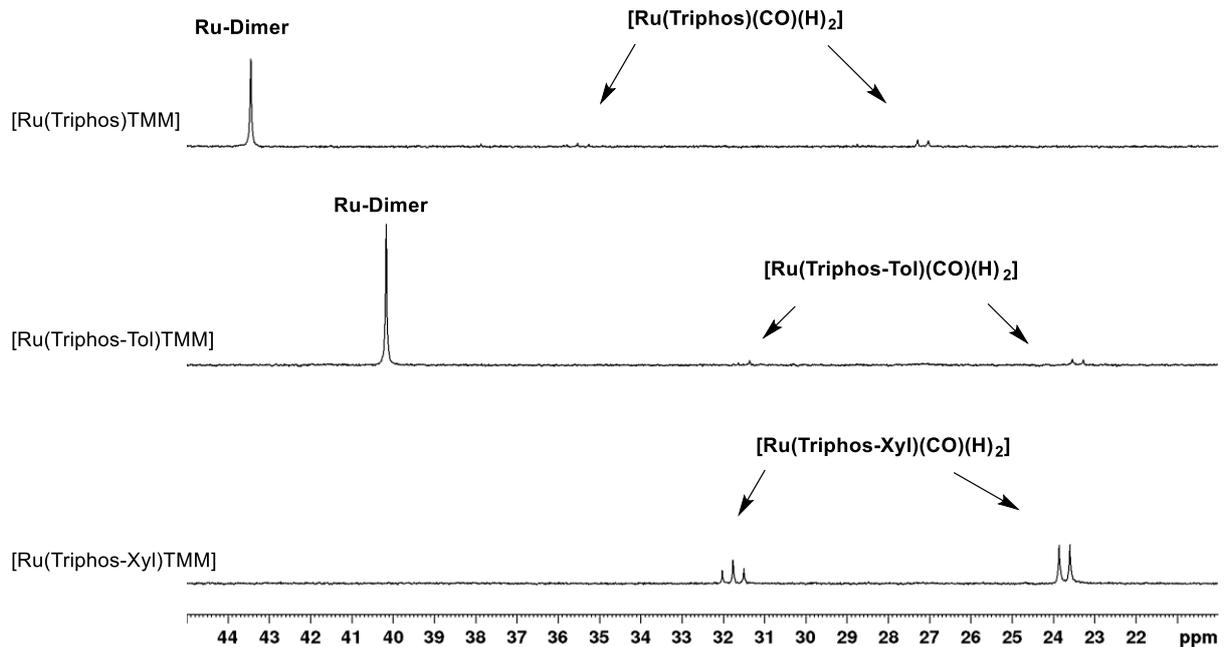
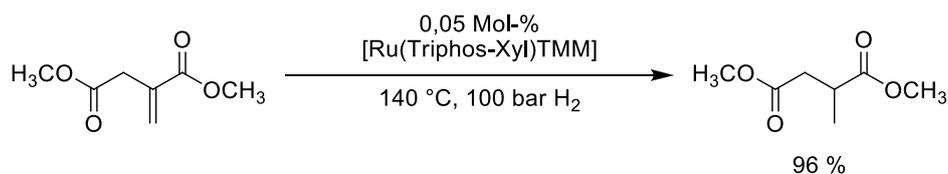


Abbildung 32: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen nach der Hydrierung von DMI (1,0 mmol Dimethylitakonat, 0,01 mmol $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$, $140\text{ }^\circ\text{C}$, 100 bar H_2 , 16 h).

4.2.2. Temperaturvariation der DMI Hydrierung

Nachdem im vorangegangenen Kapitel festgestellt wurde, dass sich die Katalysatoren zur Hydrierung von Dimethylitakonat eignen, wurde in diesem Kapitel der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktion untersucht. Der niedrige Schmelzpunkt ($37 - 41\text{ }^\circ\text{C}$) des Dimethylitakonats erlaubte dessen Einsatz als Reaktionsmedium, sodass die Reaktion ohne weiteres Lösungsmittel durchgeführt werden konnte. Ein erster Versuch wurde mit Dimethylitakonat und dem Komplex $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ bei einem S/C-Verhältnis von 2000:1 (mol/mol) bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Unter den gewählten neutralen Reaktionsbedingungen wurde jedoch ausschließlich die Doppelbindung hydriert und Methylbernsteinsäuredimethylester in 96 % Ausbeute nach 50 Stunden erhalten (Schema 25).



Schema 25: Lösungsmittelfreie Hydrierung von Dimethylitakonat bei einem Substrat/Katalysatorverhältnis von 2000:1 ohne Additive. (20,0 mmol Dimethylitakonat, 0,01 mmol $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$, $140\text{ }^\circ\text{C}$, 100 bar H_2 , 50 h).

In den Untersuchungen zur Hydrierung von Methylbenzoat ist aufgefallen, dass die Zugabe der Säure HNTf_2 zur signifikanten Beschleunigung der Reaktion geführt hat. Zunächst sollte geklärt werden, ob die Gegenwart von Säure auch einen positiven Einfluss auf die DMI-Hydrierung bei 140 °C hat. Dazu wurde die Hydrierung von DMI mit einem Substrat/Katalysatorverhältnis von 1000:1 (mol/mol) unter Zugabe von HNTf_2 wiederholt (Abbildung 33) und zeigte moderate Umsätze der Esterfunktionen, sodass nur noch 34 % MBSDME in der Lösung vorlagen. Zusätzlich lagen MGBL (20 %) aus der Hydrierung von MBSDME und BDO (13 %), bei dem beide Esterfunktionen hydriert worden waren, vor. Unter den Bedingungen wurden bereits 11 % des BDO's zum 3-MTHF umgesetzt. Die Massenbilanzen sind bei unvollständigen Umsätzen der verschiedenen Ester nicht geschlossen, in diesem Fall sind nur 78 % der Masse in der GC Analytik gefunden worden. Bei der übrigen Masse handelt es sich um Hydrolyseprodukte der Ester, die durch eine gaschromatographische Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnten (Abschnitt 6.2).

Der gute Umsatz bei 140 °C gab den Anlass zur Untersuchung des Temperatureinflusses der Hydrierung von DMI in Gegenwart von Säuren in Abbildung 33. Die säurekatalysierte Kondensationsreaktion wurde bei einer Temperaturerhöhung am stärksten beeinflusst, sodass bei 160 °C bereits 36 % 3-MTHF und nur noch 2 % BDO in der Reaktionslösung vorlagen. Nach der Katalyse war noch 28 % des Bernsteinsäuredimethylesters in der Reaktionslösung vorhanden.

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 180 °C wurde bereits eine 3-MTHF Ausbeute von 68 % erhalten. Es lagen nur noch 11 % MBSDME und 4 % MGBL als Ester in der Reaktionslösung vor. Die Daten in Abbildung 33 weisen eine lineare Abhängigkeit der 3-MTHF Ausbeute von der Reaktionstemperatur auf, sodass eine Temperaturerhöhung auf 200 °C zu fast quantitativer Ausbeute an 3-MTHF (94 %) führte, während die Ester MBSDME und MGBL nur noch zu jeweils 2 % in der Reaktionslösung gefunden wurden. Wie bereits bei 160 und 180 °C konnte das BDO nur noch in Spuren (1 %) nachgewiesen werden. Die Zugabe von HNTf_2 führte dazu, dass anstelle von BDO hier 3-MTHF (94 %) gebildet wurde. Der Katalysator $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ erreichte eine TON von 1880 für die DMI-Hydrierung bei 200 °C. Das zeigt, dass die hohe Reaktionstemperatur im Gegensatz zur Hydrierung von Methylbenzoat nicht zur schnelleren Deaktivierung des Katalysators führt.

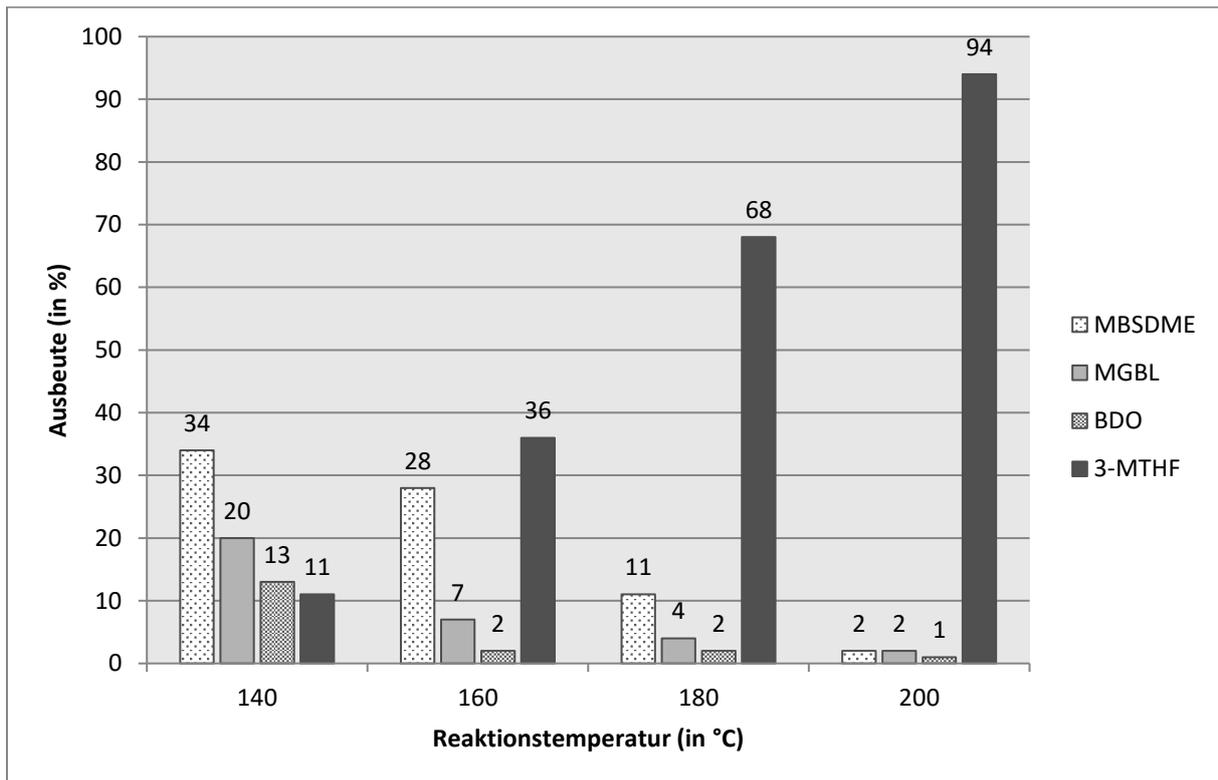


Abbildung 33: Temperaturvariation der Hydrierung von DMI in Gegenwart von HNTf₂ (10,0 mmol Dimethyltatonat, 0,01 mmol [Ru(Triphos-Xyl)TMM], 0,01 mmol HBTA, 100 bar H₂, 16 h).

Unter analogen Bedingungen konnte in Abschnitt 4.1.3 für die Hydrierung von Methylbenzoat gezeigt werden, dass bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C nur unvollständiger Umsatz erreicht werden konnte. Dies äußerte sich in einem schnellen Abflachen der Druckabfallfunktion nach anfänglicher schneller Hydrierung. Zum direkten Vergleich wurden die Druckverläufe der Katalysen aus Abbildung 33 ebenfalls digital aufgezeichnet (Abbildung 34).

Es fällt auf, dass die Druckverläufe der Katalysen bei 140 °C und 160 °C nahezu identisch sind. Da ebenfalls vergleichbare Anteile des MBSDME (34 % zu 28 %) in der Lösung vorlagen, sollte diese Hydrierung den größten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Die Temperaturerhöhung beeinflusst im Wesentlichen die Hydrierung des zyklischen Esters MGBL und die Kondensation von BDO zum 3-MTHF. Eine Temperaturerhöhung auf 180 °C hat einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wie aus dem Druckverlauf im Vergleich zu den Katalysen bei niedrigeren Temperaturen ersichtlich wird. Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 200 °C führte schließlich zu fast quantitativen Ausbeuten an 3-MTHF. Trotzdem unterschieden sich die Druckverläufe und damit die Reaktionsgeschwindigkeiten nur marginal.

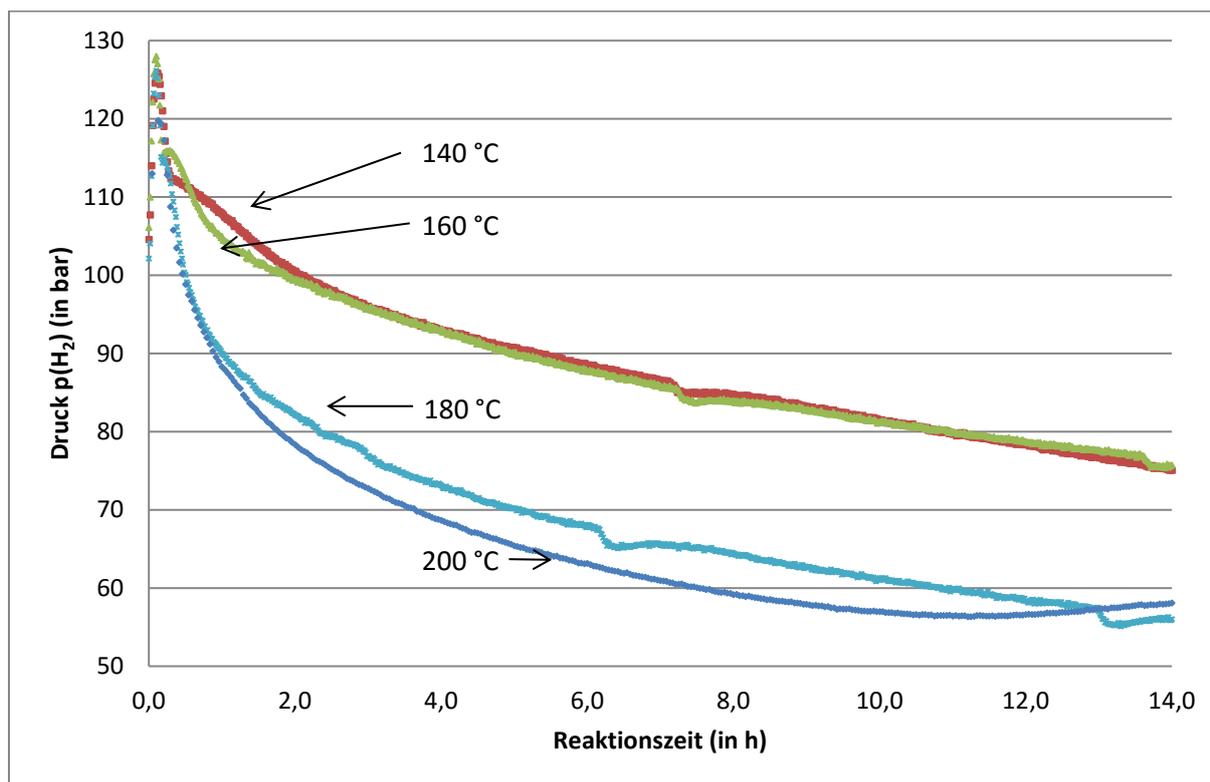


Abbildung 34: Druckverlauf der Temperaturvariation der Hydrierung von Methylbenzoat in Gegenwart von HNTf_2 (10,0 mmol Dimethylitakonon, 0,01 mmol $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$, 0,01 mmol HNTf_2 , 100 bar H_2). Der anfängliche Druckanstieg liegt am Aufheizen der Autoklaven.

Die für die Hydrierung von Methylbenzoat nachteilige Reaktionstemperatur von 200 °C erwies sich für die Hydrierung von Dimethylitakonon als Optimum. Eine beschleunigte Deaktivierung des Katalysators wie im Fall von Methylbenzoat konnte für die Hydrierung von DMI nicht festgestellt werden. In Abschnitt 3.6.2 wurde gezeigt, dass die Carbonylkomplexe des Katalysators auch in der DMI-Hydrierung inaktiv sind. Eine bidentate Koordination des Dimethylitakonons ähnlich zur Lävulinsäure führt nicht zur Reaktivierung des Katalysators. Der Chelateffekt könnte lediglich dafür verantwortlich sein, dass sich ein stabilerer Substratkomplex ausbildet und auf diese Weise die Decarbonylierung bis zum Verbrauch des Substrates verhindert.

4.2.3. Ligandeneinfluss auf die Hydrierung von DMI

Die Katalysatoren unterscheiden sich unter neutralen Bedingungen maßgeblich in ihrer Aktivierungsgeschwindigkeit, wie zuvor für die katalytische Methylbenzoathydrierung gezeigt werden konnte. Nachdem die aktivierungsbedingte Inhibierungsperiode der Katalysatoren durch Zugabe eines Äquivalents HNTf_2 vernachlässigbar verkürzt werden

konnte, zeigten alle Katalysatoren sehr gute Aktivitäten in der Hydrierung von Methylbenzoat. Im Folgenden soll der Einfluss der Triphos-Liganden auf die katalytische Hydrierung von Dimethylitakononat untersucht werden. Der Katalysatorvergleich wurde unter den optimierten Reaktionsbedingungen in Gegenwart von HNTf₂ durchgeführt, die im letzten Kapitel ermittelt wurden. Die Ergebnisse des Katalysatorvergleichs sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Vergleich der Katalysatoren in der katalytischen Hydrierung von Dimethylitakononat in Gegenwart von Säure ohne zusätzliches Lösungsmittel.

Eintrag	Katalysator	S/C (mol/mol)	MBSDME (%)	MGBL (%)	BDO (%)	3-MTHF (%)
1	Blank	-	-	-	-	-
2 ^a	[Ru(Triphos-Xyl)TMM]	1000	67	17	3	0
3	[Ru(Triphos)TMM]	1000	0	2	2	88
4	[Ru(Triphos)TMM]	2000	23	10	0	35
5	[Ru(Triphos-Tol)TMM]	1000	2	2	1	93
6	[Ru(Triphos-Tol)TMM]	2000	3	1	7	81
7	[Ru(Triphos-An)TMM]	1000	1	12	8	78
8	[Ru(Triphos-Xyl)TMM]	1000	2	2	1	94
9	[Ru(Triphos-Xyl)TMM]	2360	0	0	77	20
10 ^b	[Ru(Triphos-Xyl)TMM]	2000	0	5	1	87

Reaktionsbedingungen: Dimethylitakononon, 0,01 mmol Katalysator, 0,01 mmol HNTf₂, 200 °C, 100 bar H₂, die Reaktionen wurden beendet, nachdem kein Druckverlust mehr zu beobachten war, ^a ohne HNTf₂, ^b in Gegenwart von 0,2 mL H₂O. Die Daten der Einträge 4 & 6 wurden freundlicherweise von D. Limper zur Verfügung gestellt.

In Abwesenheit des Katalysators konnte keine Esterhydrierung beobachtet werden (Eintrag 1). Eine Katalyse in Abwesenheit von HNTf₂ mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] (Eintrag 2, Tabelle 10) zeigt, dass nur 17 % des MBSDME zu MGBL umgesetzt wurden und das Diol (3 %) nur in Spuren entstand. Um die Auswirkungen der Liganden auf die Hydrierung von DMI zu untersuchen, wurde zunächst eine Katalyse mit [Ru(Triphos)TMM] in Gegenwart von HNTf₂ durchgeführt. Die Reaktion lieferte 3-MTHF (88 %, Eintrag 3) in hoher Ausbeute. Es waren nur noch geringe Mengen des Diols (2 %) bzw. des MGBL's (2 %) vorhanden. Die Katalysatoren [Ru(Triphos-Tol)TMM] und [Ru(Triphos-Xyl)TMM] übertrafen die Ausbeute und ergaben 3-MTHF zu 93 % (Eintrag 5) bzw. 94 % (Eintrag 8). Die Reaktion mit [Ru(Triphos-An)TMM] als Katalysator lieferte eine moderate Menge 3-MTHF (78 %, Eintrag 4). In diesem Fall blieb die Reaktion auf der Stufe des MGBL (12 %) und nicht wie bei der Temperaturvariation (Abschnitt 4.2.2) bei MBSDME stehen.

Aufgrund der vergleichbar hohen Ausbeuten unter Verwendung der Triphos, Triphos-Tol und Triphos-Xyl Liganden konnte keine Aussage über den Einfluss der Liganden auf die

Katalyse getroffen werden. Um den Vergleich zu vereinfachen, wurden die Reaktionen mit einer geringeren Katalysatorbeladung von 0,05 Mol-% ($S/C = 2000$) wiederholt. Der $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ Komplex erzielte nur eine geringe Ausbeute an 3-MTHF (35 %, Eintrag 3) und kein BDO. Die Reaktionslösung enthielt noch den Dimethylester MBSDME (23 %) und das Lacton (10 %) zu einem geringeren Teil. Die nicht geschlossene Massenbilanz liegt wie zuvor an dem Auftreten von Esterhydrolyseprodukten, die nicht quantifiziert werden konnten. Wird statt dem $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ der Triphos-Tol Ligand eingesetzt (Eintrag 6), wird ein wesentlich größerer Anteil des Diesters zum 3-MTHF (81 %) und Diol (7%) umgesetzt. Ein noch besseres Ergebnis erzielte der Katalysator $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ (Eintrag 9), der 2360 Äquivalente des DMI vollständig zum Diol (77 %) und 3-MTHF (20 %) umsetzen konnte. Wie im vorangegangenen Abschnitt 4.1.6 schon gezeigt werden konnte, setzt die Dimerbildung HNTf_2 frei, welches im letzten Kapitel zu Veretherungsreaktionen führte und hier die Kondensation des BDO zum 3-MTHF katalysiert. Bei der geringsten Beladung in Eintrag 9 steht deshalb nicht genug Säure für die Kondensation zur Verfügung, weil der Komplex $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ kein Dimer bildet und aus diesem Grund keine Säure freisetzt. Unter den gewählten Bedingungen konnte gezeigt werden, dass der Einsatz des Liganden Triphos-Xyl zu einer wesentlichen Verbesserung des Katalysatorsystems führt. Die Zugabe von Wasser hatte eine Verbesserung der Selektivität bezüglich des 3-MTHF (87 %) zur Folge, wie Eintrag 10 zeigt. Die säurekatalysierte Kondensation des Diols zum 3-MTHF wird vermutlich durch die veränderte Polarität und Säurestärke in Gegenwart von Wasser beeinflusst.

Die Druckverläufe der Katalysen mit 0,1 Mol-% Katalysator wurden aufgezeichnet (Abbildung 35), um die Aktivität der unterschiedlichen Komplexe miteinander zu vergleichen. Zu Beginn der Reaktion wurde ein steilerer Druckabfall beobachtet, da während dieser Zeit zunächst die Doppelbindung des Itakonats hydriert wurde und die Esterhydrierung erst im Anschluss einsetzte. Aufgrund des komplexen Reaktionsnetzwerkes war eine Bestimmung der TOF_{in} wie bei der Hydrierung von Methylbenzoat (Abschnitt 4.1.6) nicht möglich, da zu Beginn der Reaktion kein linearer Bereich der verschiedenen Druckverläufe ermittelt werden konnte. Eine qualitative Analyse von Abbildung 35 ergibt, dass die Hydrierung mit $[\text{Ru}(\text{Triphos-Tol})\text{TMM}]$ zu Beginn am Schnellsten verläuft. Auch weist die Druckverlaufskurve keinen Wendepunkt nach der anfänglichen Hydrierung der Doppelbindung auf. Das ist ein Indiz dafür, dass die Doppelbindungshydrierung bereits während

der Aufheizphase des Reaktors vollständig abgeschlossen wurde und der Druckverlauf am Anfang direkt der Hydrierung der Esterfunktionen zuzurechnen ist.

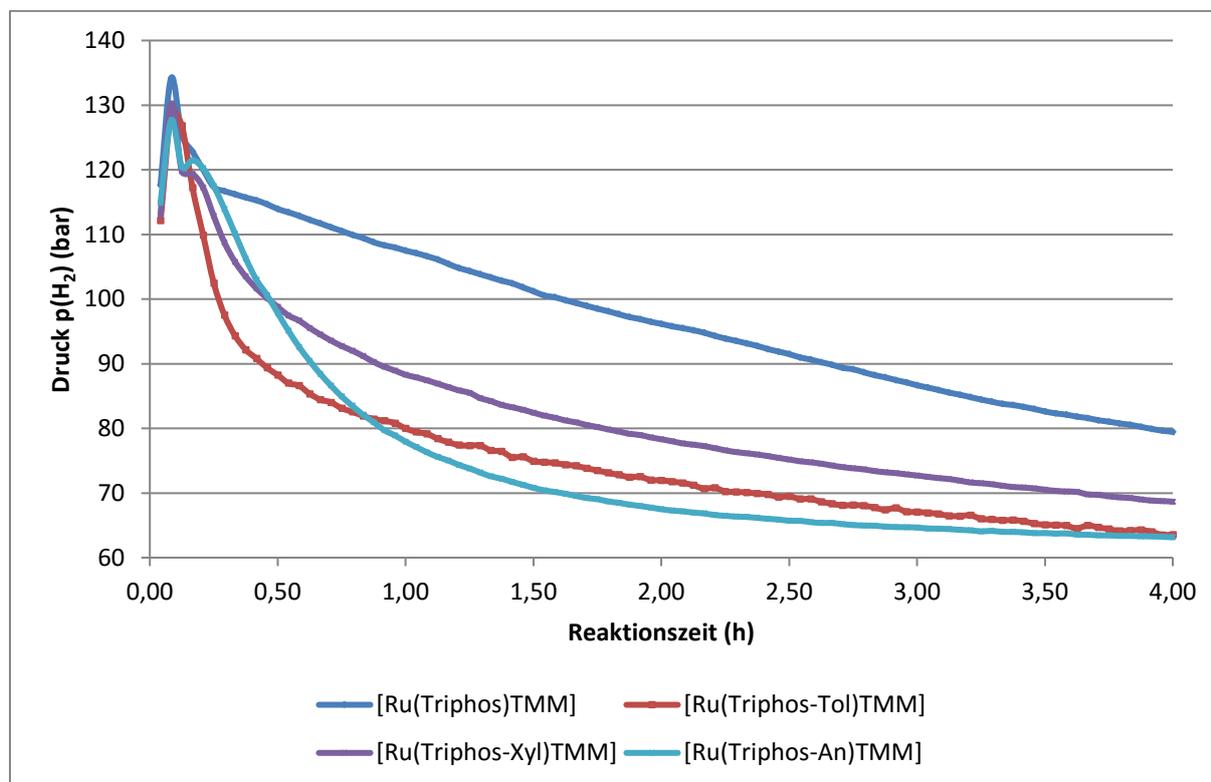


Abbildung 35: Druckverläufe der Hydrierungen von Dimethylitakonon aus Tabelle 10 ([Ru(Triphos)TMM]: Eintrag 3, [Ru(Triphos-Tol)TMM]: Eintrag 5, [Ru(Triphos-An)TMM]: Eintrag 7, [Ru(Triphos-Xyl)TMM]: Eintrag 8). Der anfängliche Druckanstieg wird durch das isochore Aufheizen der Autoklaven verursacht.

Nach 50 min übersteigt die Aktivität von [Ru(Triphos-An)TMM] die des [Ru(Triphos-Tol)TMM], erkennbar am Schnittpunkt der beiden Druckverläufe bei 82 bar. Die geringste Reaktionsgeschwindigkeit wurde für den [Ru(Triphos)TMM]-Komplex ermittelt, dessen Druckverlauf sich deutlich von denen der übrigen Komplexe unterscheidet.

In allen Katalysen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Umsätzen und damit sinkender Substratkonzentration geringer. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Katalysatoren sollten alle hier untersuchten Esterhydrierungen annähernd die gleiche Reaktionsordnung bzgl. des Substrates aufweisen. Die unterschiedlichen Druckverläufe müssen sich also durch die sterische Abschirmung und die konkurrierenden Deaktivierungsmechanismen der unterschiedlichen Katalysatoren erklären lassen.

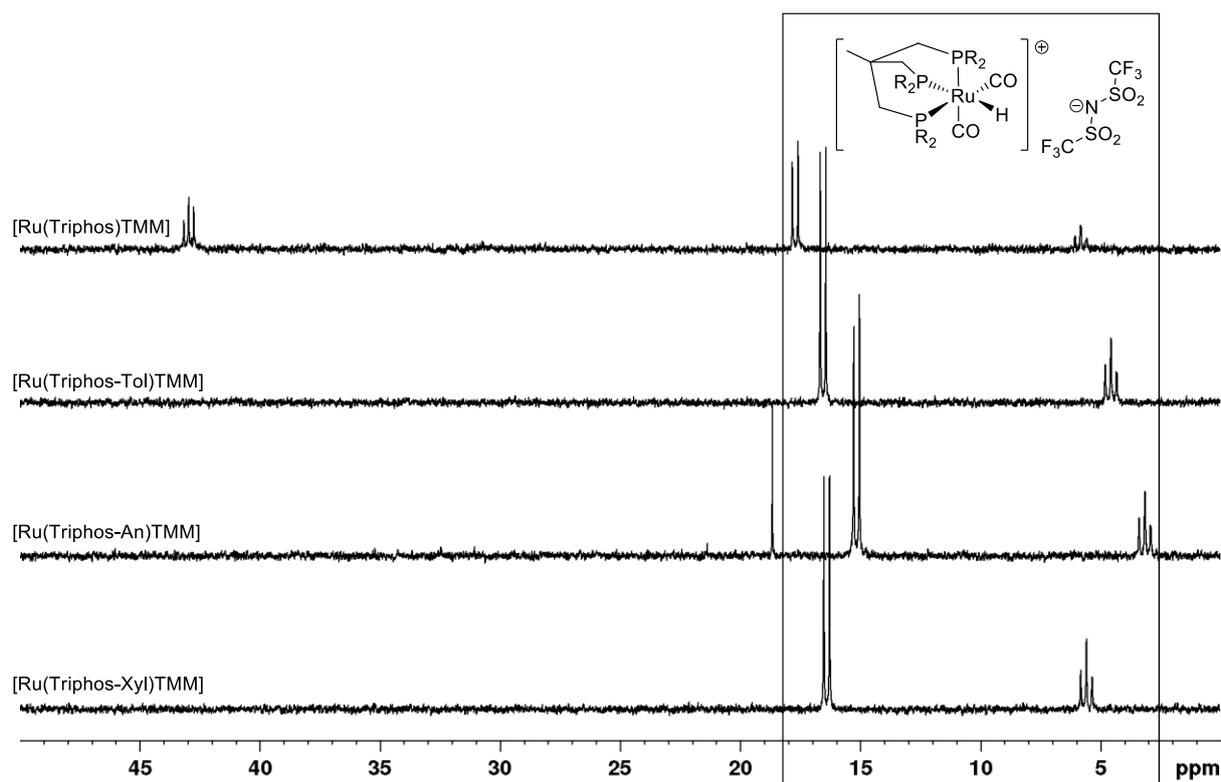


Abbildung 36: ^{31}P -NMR Spektrum der Reaktionslösungen aus Tabelle 10 und Abbildung 35 nach der Hydrierung von DMI (10,0 mmol Dimethylitakonate, 0,01 mmol Katalysator, 0,01 mmol HNTf_2 , 200 °C, 100 bar H_2 , 16 h).

Alle vier Komplexe lagen nach der katalytischen Hydrierung von Dimethylitakonate in Gegenwart von HNTf_2 als Dicarboxylkomplexe vor, wie die Untersuchung der Reaktionslösungen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ergab (Abbildung 36). Das Spektrum der Katalyse mit $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ zeigt bei einer chemischen Verschiebung zwischen δ (^{31}P , 121 Hz) = 42,8, 43,0 und 43,2 ppm drei Singulett, von denen Letzteres vermutlich zum Ru-Dimer gehörte. Der Dicarboxylkomplex weist in allen Fällen ein Dublett und ein Triplett zwischen δ (^{31}P) = 18 ppm und 2 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{PP}} = 28\text{-}29$ Hz auf. Im Spektrum des $[\text{Ru}(\text{Triphos-An})\text{TMM}]$ befand sich ein weiteres Singulett bei δ (^{31}P) = 18,7 ppm, welches keiner Spezies zugeordnet werden konnte. In den Katalysen in Dimethylitakonate ohne zusätzliches Lösungsmittel ist der Hauptdeaktivierungsweg nicht mehr die Bildung des Ru-Dimers, sondern die Bildung der Dicarboxylspezies. Durch die Hydrierung des Itakonats werden vier Äquivalente Alkoholfunktionen (Diol und zwei Äquivalente Methanol) freigesetzt. Da alle Katalysen sehr hohe Umsätze aufwiesen, bestand das Lösungsmittel größtenteils aus Alkoholen, die bei der hohen Reaktionstemperatur von 200 °C (vgl. Abschnitt 4.1.3) zur Bildung der Dicarboxylkomplexe führten.

Um den Einfluss der Decarbonylierung der Produktalkohole zu verfolgen, wurde der Druckverlauf der Katalyse aus Eintrag 9 mit einem hohen S/C-Verhältnis von 2360:1 (mol/mol) aufgezeichnet.

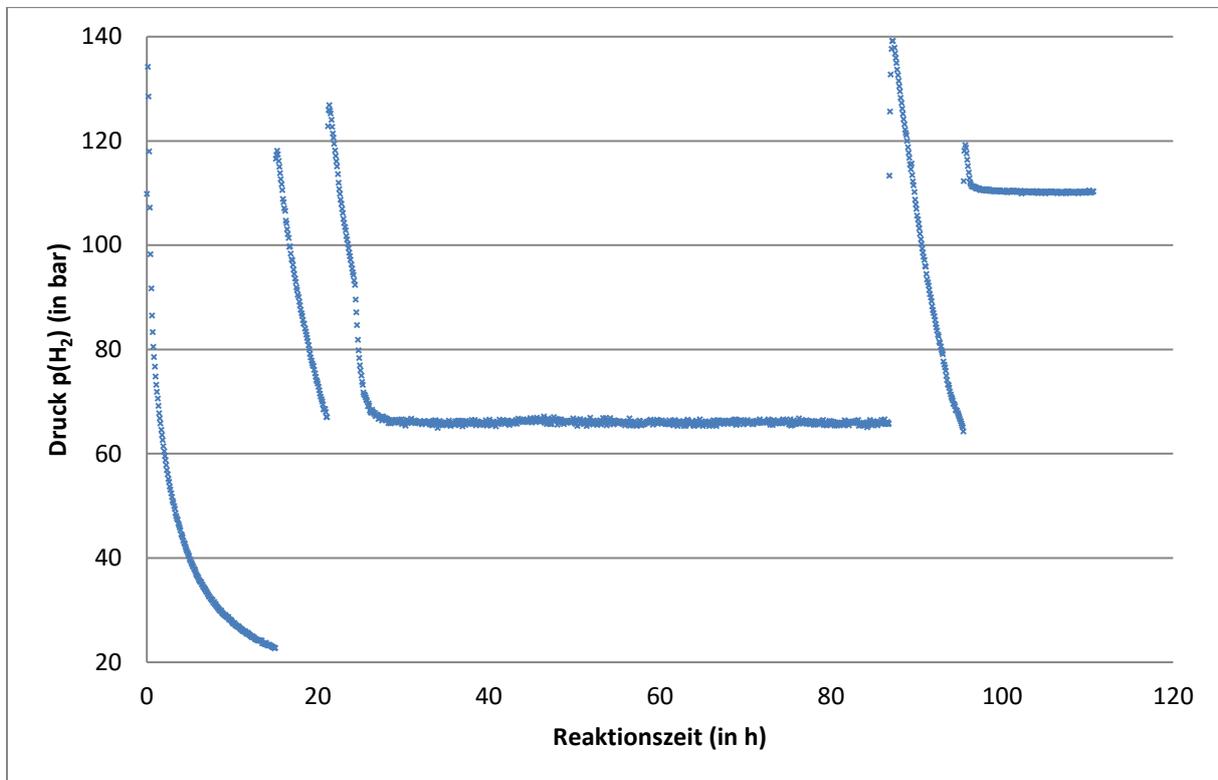
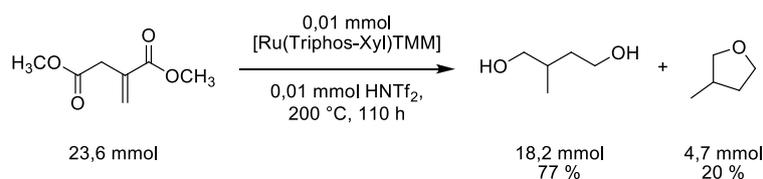


Abbildung 37: Hydrierung von Dimethylitakonate ohne Lösungsmittel mit mehrmaligem Befüllen des Autoklaven mit H₂. (Eintrag 9).

In Abbildung 37 ist der Druckverlauf der Katalyse über einen Zeitraum von ca. 110 h abgebildet. Die hohe Beladung an DMI (23,6 mmol) führte dazu, dass der Wasserstoffdruck insgesamt 4 Mal auf einen Druck von 100 bar nachreguliert werden musste. Das Nachregeln macht sich in den sichtbaren Sprüngen des Druckverlaufes bemerkbar. Nach dem zweiten Beaufschlagen kam die Reaktion bei einem Druck von 66 bar über das Wochenende zum Erliegen. Die Beobachtung spricht dafür, dass die Reaktion bei Drücken unterhalb von 66 bar H₂ nicht oder nur sehr langsam abläuft. Nach 60 Stunden wurde der Druck wieder auf 100 bar H₂ nachreguliert. Anschließend konnte erneut ein Druckverlust von 75 bar über einen Zeitraum von 8 h beobachtet werden. Nach einer letzten Regulierung auf 100 bar zeigte sich ein Druckverlust von 9 bar in 1,5 h. Danach stagnierte der Druck bei 110 bar. Die Reaktion wurde an dieser Stelle bei ca. 98 Stunden als abgeschlossen angesehen.



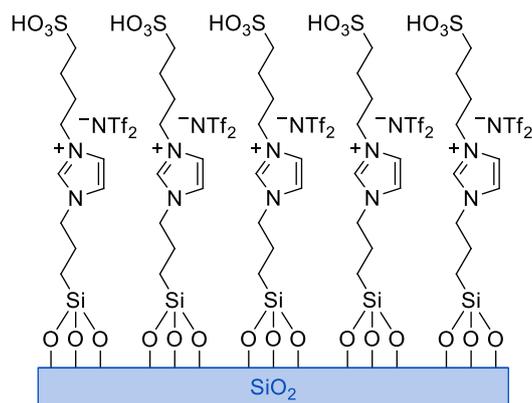
Schema 26: Schematische Darstellung der Hydrierung von Dimethylitakonats aus Eintrag 9.

Nach 110 h wurde vollständiger Umsatz des Dimethylitakonats bei einer Ausbeute von 77 % BDO und 20 % 3-MTHF erhalten. Der Katalysator [Ru(Triphos-Xyl)TMM] erreichte dabei eine *Turnover Number* von 4700 bezüglich der Esterfunktionen bzw. ca. 7000 unter Berücksichtigung der Doppelbindungshydrierung. Das Experiment zeigt, dass die Deaktivierungsreaktionen in Gegenwart von Substrat nicht ablaufen. Selbst wenn die Reaktion zwischenzeitlich (> 60 h) aufgrund zu niedrigem Drucks zum Erliegen kommt, deaktiviert der Katalysator nicht und die Reaktion konnte im Anschluss durch das Nachregulieren des Drucks vervollständigt werden. Wie zuvor bei der Hydrierung von Methylbenzoat in Methanol (Abschnitt 4.1.4) beobachtet wurde, zeigte auch dieses Experiment, dass die Decarbonylierung eine nachgeschaltete Reaktion ist, die erst nach Verbrauch des Substrates abläuft.

4.2.4. Aktivierung des Katalysators durch saures Trägermaterial

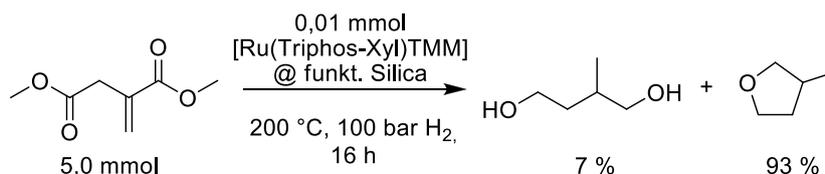
Die stöchiometrische Zugabe von HNTf₂ zum Katalysator hat neben der deutlichen Aktivitätssteigerung ebenfalls den Vorteil, dass sich das 3-Methyl-1,4-butanediol katalytisch in den cyclischen Ether 3-MTHF umwandeln lässt. Ether können im Gegensatz zu Alkoholen vom Katalysator nicht decarbonyliert werden. Demgegenüber zeigten Vorversuche von D. Limper, dass sich der [Ru(Triphos)TMM]-Katalysator durch die überstöchiometrische Zugabe von HNTf₂ vergiften ließen und starkem Aktivitätsverlust unterlagen.⁷ Im folgenden Abschnitt wurde untersucht, ob sich der Effekt durch die Zugabe einer heterogenisierten Säure umgehen ließ. Dazu wurde eine säurefunktionalisierte geträgerte ionische Flüssigkeit auf Imidazolbasis mit dem auch hier verwendeten NTf₂-Gegenion verwendet. Die ionische Flüssigkeit wurde kovalent über SiO₃-Einheiten an eine Silica-oberfläche gebunden (Schema 27). Das System wird als SILP (*Supported ionic liquid phase*) bezeichnet.^[122]

⁷ Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von dem Verhältnis zwischen Katalysator und Säure wird von Dominik Limper in seiner Dissertation näher untersucht und wurde hier nicht weiter thematisiert.



Schema 27: Schematische Darstellung der Siliciumdioxidoberfläche mit kovalent gebundener ionischer Flüssigkeit auf dem SILP-Träger.

Zur Herstellung des voraktivierten Katalysators wurde der Komplex [Ru(Triphos-Xyl)TMM] wie in Schema 27 zusammen mit dem funktionalisierten Silica mit einem Säuregehalt von 0,271 mmol/g in THF gerührt.⁸ Dabei zeigte sich eine intensive Rotfärbung der Lösung analog zu der Rotfärbung die auftritt, wenn der Katalysator mit einer stöchiometrischen Menge an HNTf₂ aktiviert wurde. Die Suspension wurde 30 min gerührt und im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Dabei bleibt Silica mit einer homogenen, helloranen Färbung zurück. Um die Aktivität des Katalysators zu testen, wurden 100 mg des Silicas (0,1 mmol(Kat.)/g(Silica)) mit Dimethylitakonon (5,0 mmol) in 1,4-Dioxan (1,0 mL) zur Reaktion gebracht (Schema 28). Das Substrat/Katalysatorverhältnis betrug 500:1 (mol/mol).



Schema 28: Katalytische Hydrierung von DMI mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM]@SILP (0,01 mmol [Ru(Triphos-Xyl)TMM], 0,1 g Silica (0,271 mmol [H⁺]/g (Silica))).

Das Dimethylitakonon wurde vollständig umgesetzt. Bedingt durch das überstöchiometrische Verhältnis von 3:1 (Säure/Katalysator) wurden nur wenig Diol (7 %) und fast quantitative Ausbeuten an 3-MTHF (93 %) in der Reaktionslösung vorgefunden. Das Silica konnte nach der Reaktion durch Filtration von der Lösung entfernt werden. Es muss jedoch festgehalten werden, dass die Lösung nach der Reaktion gefärbt war und sich der Katalysator zumindest zum Teil in Lösung befand.

⁸ Das sauerfunktionalisierte Silica wurde freundlicherweise von Dr. Kylie Luska zur Verfügung gestellt.

Dieser Versuch zeigt, dass der Einsatz einer heterogenen Säure nicht zur Vergiftung des Katalysators führte. Der Katalysator wies auch in einem SILP-System katalytische Aktivität in der Esterhydrierung auf. Die erfolgreiche Hydrierung mit diesem System ist der erste Schritt zu einer Immobilisierung des Katalysators auf einem heterogenen Trägermaterial. Weitere Vorteile könnte das System in der Direktmethylierung von Aminen aufweisen, da für diese katalytischen Transformationen ein deutlicher Säureüberschuss benötigt wird.

4.3. Katalytische Hydrierung von Itakonsäure

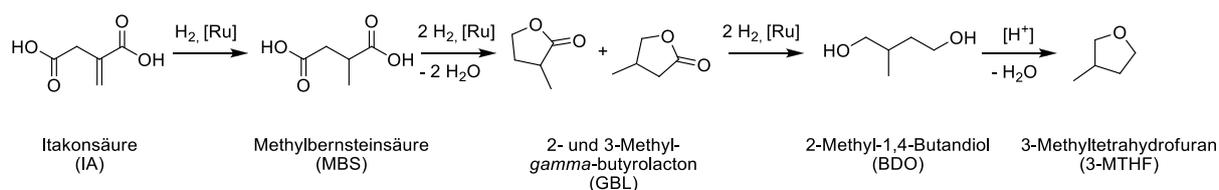
Die homogenkatalysierte Hydrierung von Carbonsäuren erfordert drastischere Reaktionsbedingungen und stellt daher besondere Ansprüche an die Stabilität der eingesetzten Katalysatorkomplexe. Piacenti *et al.* berichteten im Jahr 1977 zum ersten Mal über eine homogenkatalysierte asymmetrische Hydrierung von Methylmaleinsäure und Methylfumarsäure bei 120-170 °C und 120 bar mit dem Komplex $H_4Ru_4(CO)_8[(-)-DIOP]_2$ (DIOP = (-)-2,3-*O*-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan), bei der neben den doppelbindungshydrierten Dicarbonsäuren (83-89 %) auch bis zu 17 % von gesättigten und ungesättigten Lactonen auftraten.^[123, 124] Die Lactone resultieren aus der intramolekularen Veresterung eines Alkohols, welcher aus der Carbonsäurehydrierung stammt, und einer Carbonsäurefunktion. Bei ihren Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von Amiden fanden Cole-Hamilton und Mitarbeiter, dass sich Nonansäure unter einer Ammoniakatmosphäre in Gegenwart von Wasserstoff mit einem *in-situ* Katalysatorsystem bestehend aus $Ru(acac)_3$ /Triphos zu einer Mischung aus primären und sekundären Aminen und einem sekundären Amid umsetzen lässt. Dabei entstand ebenfalls zu 3 % Nonanol, welches aus der Carbonsäurehydrierung von Nonansäure stammte.^[36]

Im Jahr 2010 beschrieben Klankermayer und Leitner die homogenkatalysierte Hydrierung von Lävulin- und Itakonsäure mit dem *in-situ* Katalysatorsystem $Ru(acac)_3$ /Triphos/ NH_4PF_6 und einem sauren Additiv (Übersicht in Abschnitt 1.2.3).^[38] Ebenfalls im Jahr 2010 veröffentlichten Rosi *et al.* ihre Arbeiten zu einem sehr ähnlichen Katalysatorsystem bestehend aus $Ru(acac)_3$ /Triphos/Zn, welches über einen Umweg in der Lage war, Carbonsäuren zu hydrieren (vgl. letztes Kapitel). Während der Katalyse

wurden die Carbonsäuren *in-situ* mit Methanol zu den entsprechenden Methylestern umgesetzt, die dann wiederum zu Alkoholen hydriert wurden. Bei der Reaktion handelte es sich demnach um eine Esterhydrierung und keine Carbonsäurehydrierung.

Erst kürzlich berichteten Klankermayer und Leitner über die Verwendung von [Ru(Triphos)TMM] in der katalytischen Hydrierung einer Vielzahl von Funktionalitäten. Der Katalysator zeigt dabei ohne Additive ausgezeichnete Aktivität gegenüber Lävulin säure, Itakonsäure und Benzoesäure bei Temperaturen >195 °C.^[48] In vorhergehenden Kapiteln wurde bereits über die Hydrierung von Dimethylitakonate berichtet, die unter neutralen Bedingungen zur Bildung von BDO und unter sauren Bedingungen zur Bildung von 3-MTHF führte.

Hier sollten die Katalysatoren auf ihre Aktivität in der Itakonsäurehydrierung getestet und miteinander verglichen werden. Im Gegensatz zu Dimethylitakonate konnte Itakonsäure nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da deren Schmelzpunkt mit 162-167 °C zu hoch lag. Die Löslichkeit der Säure in organischen Lösungsmitteln ist vergleichsweise gering und hat unter neutralen Bedingungen ein Maximum bei 0,11 mol/mol (Lösungsmittel) bei 20 °C in Methanol.^[125] Mit abnehmender Polarität der Lösungsmittel sinkt die Löslichkeit von Itakonsäure deutlich. Aus diesem Grund wurde bei den in Tabelle 11 aufgeführten Katalysen zum Lösen der Itakonsäure (2,5 mmol) viel 1,4-Dioxan (4 mL) benötigt.



Schema 29: Schematische Darstellung der Hydrierung von Itakonsäure mit anschließender säurekatalysierter Kondensation zum 3-MTHF.

In der katalytischen Hydrierung der Itakonsäure entstehen im Vergleich zur Hydrierung des Itakonsäuredimethylesters zwei Äquivalente Wasser, während die Esterhydrierung zwei Äquivalente Methanol erzeugt (Schema 29). Sollte die Kondensation von BDO zu 3-MTHF vollständig ablaufen, sind keine Alkohole in der Reaktionslösung vorhanden. In einem ersten Experiment wurde Itakonsäure mit den Katalysatoren ohne und mit HNTf₂ hydriert (Tabelle 11). Wie bereits gezeigt werden konnte, wurden mit dem Komplex [Ru(Triphos)TMM] hervorragende Ausbeuten an 1,4-BDO (97 %, Eintrag 1) ohne Additive erhalten.

Tabelle 11: Vergleich der Katalysatoren in der Hydrierung von Itakonsäure unter neutralen Bedingungen.

Eintrag	Katalysator	n(HNTf ₂) /n(Kat.)	MGBL (%)	1,4-BDO (%)	3-MTHF (%)	TOF _{av} (h ⁻¹)
1	[Ru(Triphos)TMM]	0	5	97	0	37
2	[Ru(Triphos)TMM]	1	10	86	4	107
3	[Ru(Triphos-Tol)TMM]	0	7	93	0	66
4	[Ru(Triphos-Tol)TMM]	1	10	95	3	136
5	[Ru(Triphos-Xyl)TMM]	0	8	90	0	66
6	[Ru(Triphos-Xyl)TMM]	1	18	83	1	116

Reaktionsbedingungen: 2,5 mmol Itakonsäure, 0,01 mmol Katalysator, 4,0 mL 1,4-Dioxan, 200 °C, 100 bar H₂, 16 h. Die Bestimmung der TOF_{av} wird in Abschnitt 6.3 erläutert und bezieht sich auf die Ausbeute von 1,4-BDO + 3-MTHF.

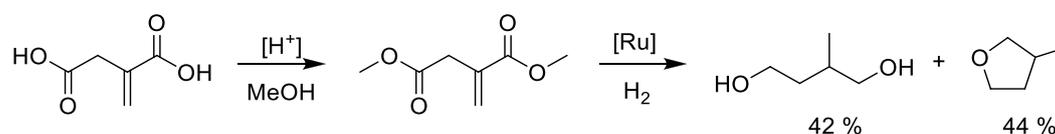
Es lag nur noch ein geringer Anteil des Lactons (5 %) vor und die ungenaue Massenbilanz ist auf eine leichte Ungenauigkeit der GC Methode zurückzuführen. Hier war es möglich, die Katalysatorbeladung auf 0,4 Mol-% zu senken, während zuvor noch 2,0 Mol-% Katalysator eingesetzt wurden.^[48] Auch die Katalysatoren [Ru(Triphos-Tol)TMM] und [Ru(Triphos-Xyl)TMM] erreichten 93 % (Eintrag 3) bzw. 90 % (Eintrag 5) Ausbeute an BDO, bei denen ebenfalls nur das Lacton nicht vollständig hydriert wurde. Die hohen Ausbeuten an BDO zeigen die ausgezeichnete Selektivität der Katalysatoren.

Bei der Hydrierung von Dimethylitakonon ist aufgefallen, dass bereits die Zugabe von einem Äquivalent HNTf₂ bezüglich des Katalysators ausreicht, um das BDO zum 3-MTHF umzusetzen. Deshalb wurden die Katalysen unter Zugabe von HNTf₂ wiederholt. Zum Vergleich der Bedingungen wurde aus den Druckverlaufkurven (nicht abgebildet) der Zeitpunkt bestimmt, an dem die Reaktion zum Erliegen kam. Zum Vergleich der Katalysatoren wurden daraus mithilfe der Ausbeuten von 1,4-BDO und 3-MTHF die TOF_{av} bestimmt. Die Zugabe der Säure führte wie bereits in der Esterhydrierung zu einer signifikanten Beschleunigung der Reaktion. Während der Katalysator [Ru(Triphos)TMM] unter neutralen Bedingungen eine TOF_{av} von 37 h⁻¹ (Eintrag 1) und der Katalysator [Ru(Triphos-Xyl)TMM] eine TOF_{av} von 66 h⁻¹ (Eintrag 5) aufwies, um die Itakonsäure umzusetzen, erhöhte sich die Aktivität unter sauren Bedingungen auf 107 h⁻¹ (Eintrag 2) bzw. 116 h⁻¹ (Eintrag 6). Das Hauptprodukt war in allen Fällen BDO. Die Katalyse unter Verwendung von [Ru(Triphos)TMM] (Eintrag 2) lieferte hauptsächlich BDO (86 %) und nur wenig 3-MTHF (4 %). Der Anteil an Lacton ist im Vergleich zur Katalyse ohne Säure doppelt so hoch (10 %). Die Selektivität des Katalysators [Ru(Triphos-Tol)TMM] (vgl. Einträge 3 & 4) wurde durch Zugabe der Säure kaum beeinflusst. Die Ausbeuten an BDO (95 %) und MGBL (10 %) änderten sich in diesen Ansätzen nur marginal. Nur ein geringer

Teil des BDO wurde zum 3-MTHF (3 %) umgesetzt. Am Stärksten wurde der [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplex durch die Säurezugabe beeinflusst, der nur noch 83 % BDO erzeugt. Neben Spuren von 3-MTHF (1 %) lag noch viel Lacton (18 %) in der Reaktionslösung vor.

Carbonsäuren sind weniger reaktiv als Ester und deren Reduktion erfordert daher drastischere Reaktionsbedingungen. Die Zugabe von Säure führt bei allen hier betrachteten Katalysatoren zu einer Verdopplung der Aktivität. Trotz der höheren Aktivität zeigen die Katalysen in Gegenwart von HNTf₂ geringere Umsätze. Wie bereits für das Substrat Methylbenzoat beobachtet wurde, führt die Reaktionstemperatur von 200 °C zu einer stärkeren Ausprägung der Decarbonylierung von Alkoholen und damit zur Katalysatordeaktivierung.

Angelehnt an die Arbeiten von Frediani *et al.* sollte die Reaktionstemperatur der Itakonsäurehydrierung von den typischen 200 °C auf moderate 140 °C gesenkt werden, indem die Carbonsäure *in-situ* mit Methanol verestert wird.^[126] Der Ester sollte dann bei den für die Esterreduktion typischen Bedingungen reduziert werden.



Schema 30: Schematische Darstellung der *In-situ* Bildung von Dimethylitakonate aus der Veresterung von Itakonsäure mit Methanol katalysiert durch den saurefunktionalisierten SILP Katalysator (2,0 mmol Itakonsäure, 0,05 mmol [Ru(Triphos-Xyl)TMM] auf 0,1 g Silica (0,271 mmol [H⁺]/g (Silica)), 4,0 mmol Methanol, 140 °C, 100 bar H₂, 16 h). Die Ausbeuten wurden mittels ¹H-NMR bestimmt.

Im Abschnitt 4.2.4 wurde ein System vorgestellt, bei dem der Katalysator [Ru(Triphos-Xyl)TMM] mit einem säurefunktionalisiertem Silicaträgermaterial aktiviert wurde. Die Itakonsäure wurde mit dem Material in Methanol zur Reaktion gebracht (Schema 30).

Die Reaktion führte in 16 h zu guten Umsätzen der Carboxyl- bzw. Esterfunktionen unter Bildung von BDO (42 %) und 3-MTHF (44 %). In der Reaktionslösung konnten Spuren von Methylbernsteinsäuredimethylester (MBSDME) mittels ¹H-NMR Spektroskopie nachgewiesen werden. Dadurch wird ersichtlich, dass die *in-situ* Veresterung stattfand. Die Veresterung erleichtert die Reduktion der Carboxylfunktion und ermöglichte auf diese

Art indirekt die Hydrierung der Itakonsäure bei 140 °C. Durch die Kombination des Katalysators [Ru(Triphos-Xyl)TMM] mit einer heterogenisierten Säure konnte die Säure unter Erhalt der katalytischen Aktivität im Überschuss zugegeben werden.

4.4. Katalyse im Mehrphasensystem

Während der Untersuchungen zur Decarbonylierung in Kapitel 3.6 fiel auf, dass die Decarbonylierung von Alkoholen eine der Esterhydrierung nachgeschaltete Reaktion ist, die erst abläuft, sobald das Substrat verbraucht ist. Im Zuge dessen wurde die Vermutung aufgestellt, dass die Anwendung einer kontinuierlichen Betriebsweise zur Standzeitverlängerung des Katalysators führen würde, da die Substratkonzentration in einem derartigen System konstant wäre und die Produktalkohole kontinuierlich abgeführt werden können. Dadurch könnte die Decarbonylierung als Deaktivierungsreaktion verhindert werden und der Katalysator weder über die Decarbonylierung noch über die Dimerbildung deaktivieren.

Um einen homogenen Katalysator in einem kontinuierlich betriebenen System einsetzen zu können, bedarf es der Möglichkeit einer Immobilisierung, sodass der Katalysator im Reaktor verbleibt, während entstandene Produkte abgeführt werden können. Ein Konzept zur Immobilisierung ist die mehrphasige homogene Katalyse, bei der der Katalysator in der Einen und das Produkt in einer anderen Phase vorliegt. Die Immobilisierung kann realisiert werden, indem beispielsweise der homogene Katalysator in einer Schicht aus ionischer Flüssigkeit gelöst wird, die auf einem Trägermaterial wie SiO₂ (vgl. Abschnitt 4.2.4) gebunden ist.^[127] Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von zwei flüssigen Phasen, die nicht miteinander mischbar sind. Dabei muss der Katalysator eine starke Präferenz für eines der beiden Lösungsmittel aufweisen. In der pharmazeutischen Industrie wird angedacht, durch ionische Liganden modifizierte Katalysatoren einzusetzen, die durch die hohe Polarität in einer wässrigen Phase löslich sind, während die Produkte über eine organische Phase abgeführt werden können. Auf diese Weise kann die Carbonylierung von 1-(4-Isobutylphenyl)ethanol zu Ibuprofen® mit dem wasserlöslichen Pd(pyca)(OTs)(TPPTS) (pyca = Pyridin-2-carboxaldehyd, OTs = Tosylat, TPPTS = Tri(Natrium-*meta*-sulfonatophenyl)phosphin) durchgeführt werden.^[128]

In den Experimenten zur Hydrierung der Itakonsäure wurde beobachtet, dass 2-Methyl-1,4-butandiol sowohl ohne, als auch mit der Zugabe der Säure HNTf₂ als Hauptprodukt

entsteht. Da die Wasserlöslichkeit von 3-Methyl-1,4-Butandiol bedeutend höher ist als die des Katalysators [Ru(Triphos-Xyl)TMM], würde sich ein Mehrphasensystem aus 3-MTHF/H₂O zur Immobilisierung des Katalysators anbieten, bei dem der Katalysator in der 3-MTHF Phase und das Diol in der wässrigen Phase vorliegt.^[42] Da 3-MTHF zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht in ausreichenden Mengen kommerziell erhältlich war, wurde auf das Lösungsmittel 2-MTHF ausgewichen. Aus den drei in Tabelle 11 untersuchten Katalysatoren sollte sich [Ru(Triphos-Xyl)TMM] für die Katalyse am besten eignen, da er die höchste Lipophilie aufweist. Das Ru/Triphos-System weist eine hohe Stabilität gegenüber Wasser auf.^[42] In dem in Abbildung 38 dargestellten Experiment wurde der Katalysator [Ru(Triphos-Xyl)TMM] zunächst in 2-MTHF gelöst. Anschließend wurde er mit Wasser unter Bildung einer zweiten Phase versetzt. Die Katalysatorlösung wurde im Schutzgasgegenstrom in einen Autoklaven überführt, indem die Itakonsäure bereits vorgelegt war. Im Anschluss wurde der Autoklav (100 bar H₂) bei 200 °C über 16 Stunden zur Reaktion gebracht, wie aus Abbildung 38 ersichtlich wird.

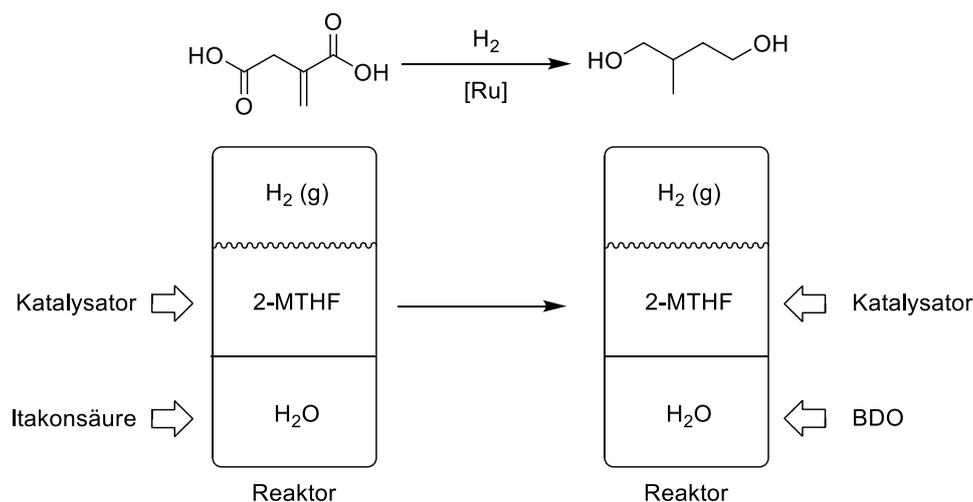


Abbildung 38: Schematische Darstellung der homogenkatalysierten Hydrierung von Itakonsäure im 2-MTHF/H₂O Mehrphasensystem (1,23 mmol Itakonsäure, 0,0123 mmol [Ru(Triphos-Xyl)TMM], 2,0 mL 2-MTHF, 2,0 mL H₂O, 200 °C, 100 bar H₂, 16 h).

Nach der Reaktion war die Reaktionslösung immer noch zweiphasig, sodass die Phasen mittels ¹H/³¹P-NMR Spektroskopie getrennt voneinander untersucht werden konnten. Die 2-MTHF Phase enthielt laut ³¹P-NMR Spektrum den Katalysator in Form des Monocarbonylkomplexes [Ru(Triphos)(CO)(H)₂], während im Spektrum der wässrigen Phase keine ³¹P-Signale sichtbar waren. Der Katalysator verblieb demnach im Rahmen der NMR-Genauigkeit aufgrund des großen unpolaren Triphos-Xyl Liganden in der organischen Phase. Ein Vergleich der beiden ¹H-NMR Spektren zeigt, dass in der 2-MTHF Phase nur

Spuren anderer organischer Substanzen enthalten waren, während das 1,4-Butandiol sich in der wässrigen Phase angereichert hatte. Der Druckverlauf in Abbildung 39 legt nahe, dass die Reaktion nach ca. 80 min abgeschlossen war, da ab diesem Zeitpunkt kein Wasserstoffverbrauch mehr beobachtet werden konnte. Aufgrund der Verteilung der Produkte auf die organische und wässrige Phase ist es nicht gelungen, quantitative Daten der Produkte zu ermitteln. Qualitativ lässt sich mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie feststellen, dass keine Itakonsäure und ebenfalls kein Methylbernsteinsäuredimethylester mehr vorlag, sodass der Umsatz vollständig sein sollte.

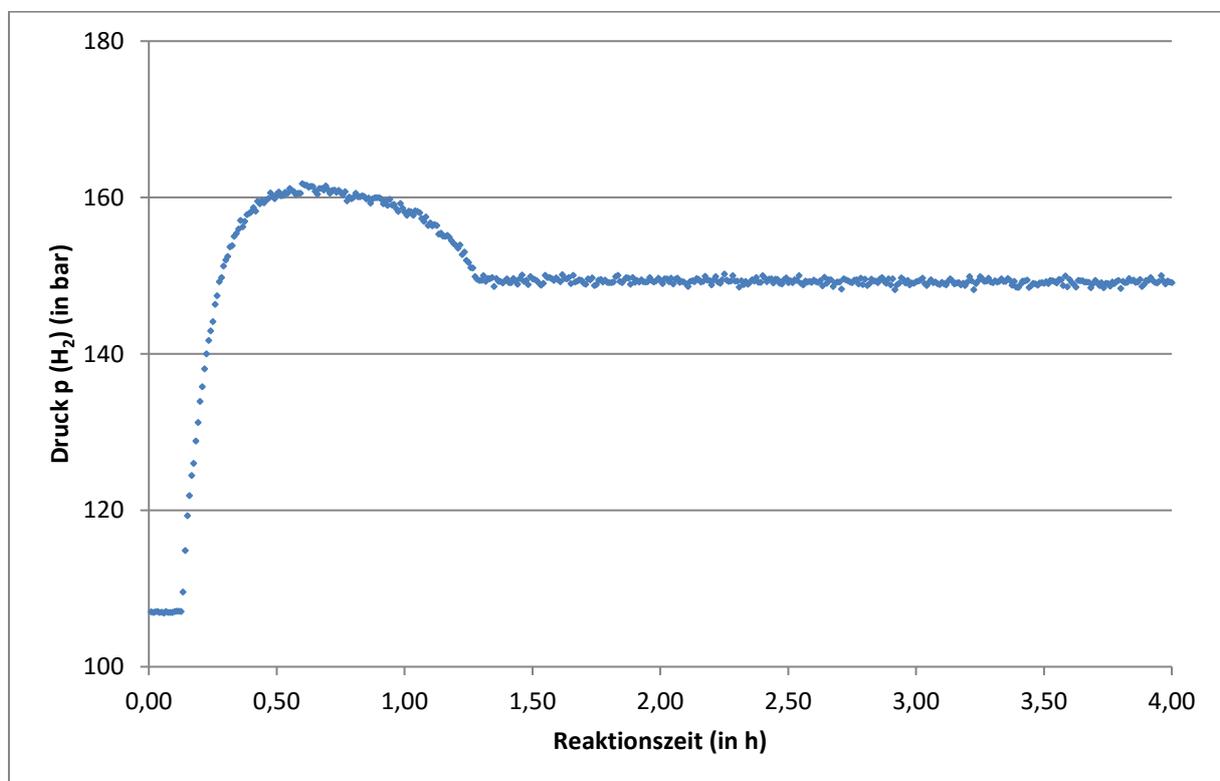


Abbildung 39: Druckverlauf der Hydrierung von Itakonsäure in einem 2-MTHF/H₂O Zweiphasensystem (1,23 mmol Itakonsäure, 0,0123 mmol [Ru(Triphos-Xyl)TMM], 2,0 mL 2-MTHF, 2,0 mL H₂O, 200 °C, 100 bar H₂, 16 h).

Das Experiment zeigt, dass sich der Katalysator [Ru(Triphos-Xyl)TMM] prinzipiell für den Einsatz in der Mehrphasenkatalyse in 2-MTHF/H₂O eignet. Die Reaktion kann optimiert werden, in dem statt 2-MTHF ein anderes organisches Lösungsmittel zum Einsatz kommt, welches sich schlechter mit Wasser mischen lässt. In Abbildung 40 ist das Konzept der kontinuierlichen Zweiphasenhydrierung von Itakonsäure abgebildet. In einem Reaktor würden die 2-MTHF/H₂O Phasen intensiv durchmischt und zur Reaktion gebracht werden. Im Anschluss müsste die produktthaltige wässrige Phase aus dem System entnommen

werden und beispielsweise mit einer heterogenisierten Säure (Abschnitt 4.2.4) versetzt werden, die sich einfach durch Filtration wieder entfernen ließe. Dadurch könnte das BDO in 3-MTHF umgewandelt und abdestilliert werden und die wässrige Phase in den Reaktor zurückgeführt werden. Auf diese Weise ließe sich kontinuierlich 3-MTHF aus Itakonsäure produzieren.

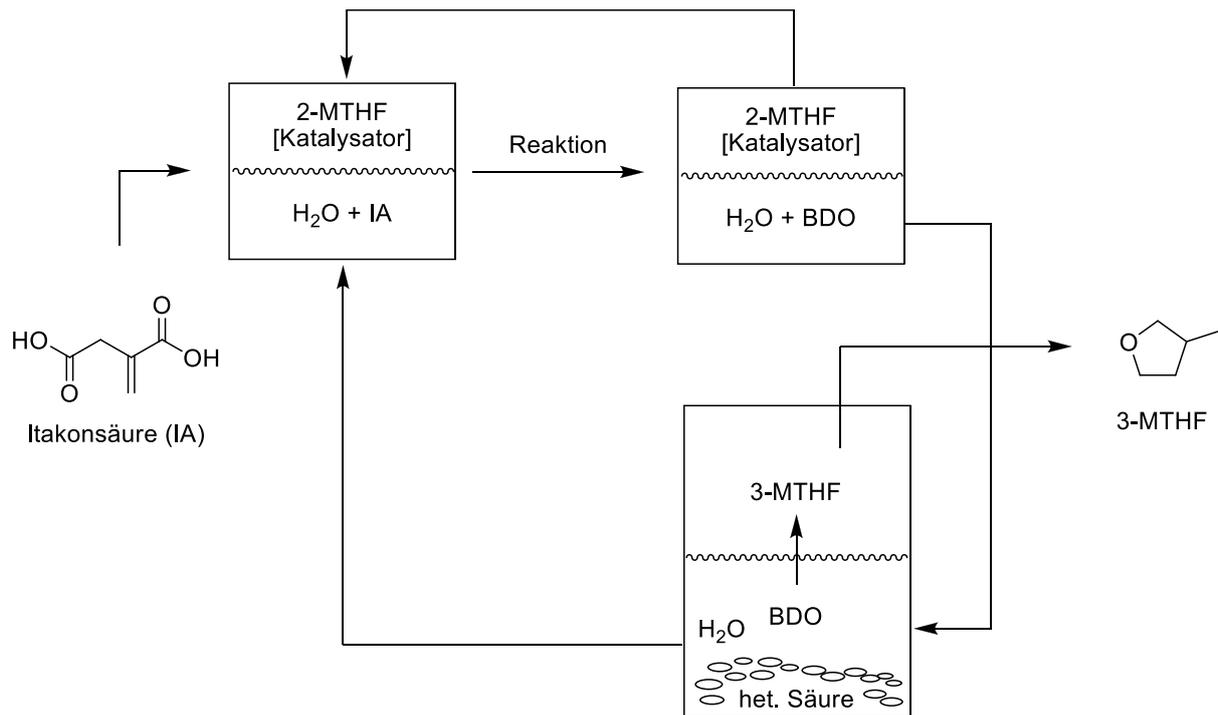


Abbildung 40: Konzept einer kontinuierlich betriebenen Zweiphasenkatalyse zur Umsetzung von Itakonsäure zu 3-MTHF.

4.5. Katalytische Hydrierung von *N*-Acetanilid

Die katalytische Reduktion von Amiden zu Aminen ist aufgrund der geringeren Elektrophilie der Kohlenstoff-Sauerstoff Doppelbindung chemisch anspruchsvoller als die Reduktion von Estern oder Carbonsäuren. Darüber hinaus kann prinzipiell sowohl die C=O- als auch die C-N-Bindung unter Ausbildung sekundärer Amine und Wasser bzw. primärer Amine und Alkoholen gespalten werden. Welche der beiden Bindungen gespalten wird, entscheidet die Aktivierungsbarriere, die für die Spaltung der C-N-Bindung deutlich geringer ist als für die C=O-Bindung.^[129] Milstein, Bergens und Ikariya erzielten bereits große Erfolge bei der Spaltung der C-N-Bindung mit homogenen Rutheniumkomplexen^[16, 130, 131]. Die Arbeitsgruppe Beller entwickelte Zink- und Kupferkatalysatoren, die unter

Reaktionslösung mittels ^{31}P -NMR nach nur 0,75 Stunden ergab, dass fast ausschließlich Ru-Dimer und wenig des Monocarbonylkomplexes $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{CO})(\text{H})_2]$ vorlagen.

In diesem Kapitel soll zunächst geklärt werden, ob die Bildung des Ru-Dimers ursächlich für die Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Reaktion ist. Dazu wurde die Acetanilidhydrierung nach Schema 31 bei einem deutlich höheren Substrat/Katalysatorverhältnis von 1000:1 anstelle von 50:1 durchgeführt, um den Einfluss der Dimerbildung auch in den Umsätzen der Reaktion beobachten zu können. Zudem wurde die Katalyse auch mit dem Katalysator $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ verglichen, der nicht über die Bildung eines Ruthenium-Dimers deaktiviert. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Tabelle 12 und Abbildung 41 aufgeführt.

Tabelle 12: Einfluss der Reaktionstemperatur und der Säurezugabe auf die katalytische Hydrierung von *N*-Acetanilid.

Eintrag	Katalysator	T (in °C)	Umsatz (in %)	A (in %)	EA (in %)	DEA (in %)
1	$[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$	160	35	25	0	0
2	$[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$	160	57	46	3	0
3	$[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$	140	75	63	0	0
4 ^a	$[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$	140	100	71	22	0
5 ^a	$[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$	140	99	42	41	4
6	$[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$	200	42	14	2	0
7 ^a	$[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$	200	100	16	59	8

Reaktionsbedingungen: 10,0 mmol Acetanilid, 0,01 mmol Katalysator, 4,0 mL 1,4-Dioxan, 100 bar H_2 , 16 h, ^a in Gegenwart von 0,01 mmol HNTf₂.

Die Katalyse mit $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$ (Eintrag 1) führt bei 160 °C bei geringem Umsatz (35 %) zu Anilin (27 %), welches aus der Spaltung der C-N-Bindung stammt. Mittels NMR und GC konnten keine weiteren Produkte ermittelt werden. Vom Stein berichtete bei ähnlichen Bedingungen jedoch geringerer Substrat/Katalysatorbeladung von 50:1 von einer Selektivität von >99 % bezüglich des C=O-Bindungsspaltungsprodukts *N*-Ethylanilin. Die Diskrepanz der Selektivitäten zeigt, dass unter Umständen ein konkurrierender Reaktionspfad zur Bildung der alkylierten Amine führt. Überraschenderweise lieferte die Katalyse mit $[\text{Ru}(\text{Triphos-Xyl})\text{TMM}]$ (Eintrag 2) als Katalysator bei 160 °C bereits einen Umsatz von 57 % entsprechend einer TON von 570 mit einer Anilinausbeute von 46 % und 3 % Ethylanilin und übertrifft damit deutlich den Umsatz der Katalyse unter Verwendung von $[\text{Ru}(\text{Triphos})\text{TMM}]$. Auf der Grundlage der angeführten Ergebnisse wurde festgestellt, dass die Dimerbildung der Grund für den niedrigen Umsatz in der *N*-Acetanilidhydrierung ist.

Basierend auf den Erkenntnissen der Deaktivierungseinflüsse aus Abschnitt 4.1.3 wurde die Reaktionstemperatur auf 140 °C gesenkt und die Katalyse erneut mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] durchgeführt. Durch die Verringerung der Reaktionstemperatur (Eintrag 3) konnte der Umsatz auf 75 % zum Anilin (63 %) als einzigem Produkt gesteigert werden. Die Ergebnisse korrelieren sehr gut mit denen der Methylbenzoathydrierung, bei denen Temperaturen oberhalb von 140 °C zu einer stärkeren Ausprägung der Katalysatordeaktivierung durch Decarbonylierung von Alkoholen führten.

Cole-Hamilton berichtet, dass die Zugabe von Methylsulfonsäure einen positiven Effekt auf die Hydrierung von Amiden hat, da der Umsatz durch die Säurezugabe signifikant gesteigert werden konnte. Der positive Effekt eines sauren Additivs konnte in dieser Dissertation ebenfalls beobachtet werden. Die Zugabe von HNTf₂ bei Verwendung der TMM-Komplexe führte bei der Esterhydrierung zu erheblichen Aktivitätssteigerungen. Deshalb wurde die Säure in Anlehnung an die Ergebnisse von Cole-Hamilton auch bei der Acetanilidhydrierung hinzugefügt.

Beim Vergleich der Katalysen von [Ru(Triphos-Xyl)TMM] bei 140 °C zeigt sich, dass die Katalyse in Gegenwart von HNTf₂ (Eintrag 4) zu vollem Umsatz führte, während ohne Säure 71 % (Eintrag 3) des Acetanilids umgesetzt wurden. Gleichzeitig entstand neben dem Anilin (71%) auch *N*-Ethylanilin (22 %). Der Effekt war unter Verwendung des [Ru(Triphos)TMM]-Komplexes noch stärker ausgeprägt. Auch in diesem Fall wurde fast quantitativer Umsatz (99 %, Eintrag 5) des Acetanilids beobachtet, jedoch wurden Anilin (42 %) und *N*-Ethylanilin (41 %) in ähnlichem Verhältnis gebildet. Zudem wurden auch 4 % *N,N*-Diethylanilin gefunden. Die unterschiedlichen Aktivitäten wurden insbesondere in den Druckverläufen der Katalysen mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] deutlich, die in Abbildung 41 dargestellt sind.

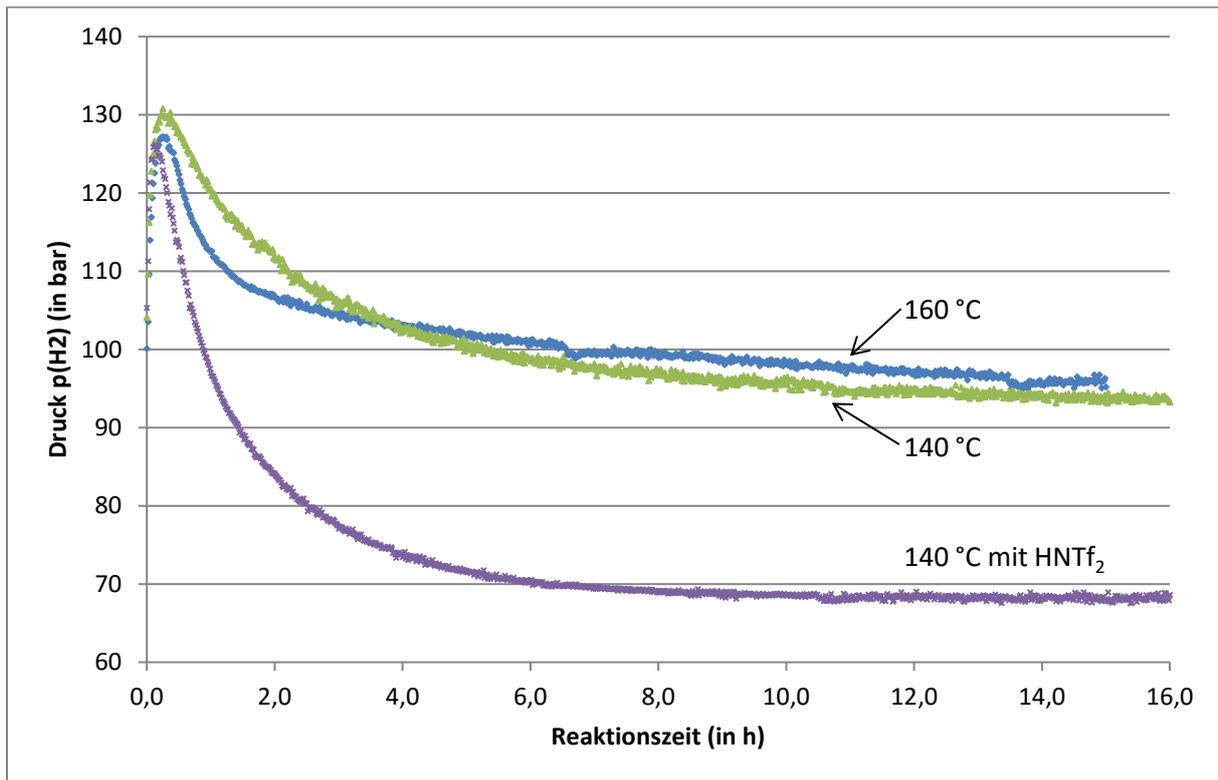


Abbildung 41: Druckverlauf der katalytischen Hydrierung von *N*-Acetanilid mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM].

Unter neutralen Bedingungen unterscheiden sich die Druckverläufe zwischen den Katalysen bei 140 °C und 160 °C lediglich marginal. Der Wasserstoffverbrauch ist für die höhere Reaktionstemperatur zunächst größer, sinkt aber schneller, bis er schließlich nach 3 h langsamer verläuft als die Katalyse bei 140 °C. Wie schon bei der Hydrierung von Methylbenzoat beschleunigt die höhere Reaktionstemperatur die Deaktivierung des Katalysators. Bedingt durch die hohe Verdünnung konnte der Katalysator nicht spektroskopisch beobachtet werden. Es wird jedoch von der Bildung des Monocarbonylkomplexes ausgegangen, da dieser unter neutralen Bedingungen in Anwesenheit von Alkohol stets vorlag. Die Zugabe von HNTf₂ führte bei 140 °C zu einer signifikanten Beschleunigung der Reaktion, sodass der Wasserstoffverbrauch bereits nach 7 h zum Erliegen kam und die Reaktion damit als abgeschlossen angesehen wurde.

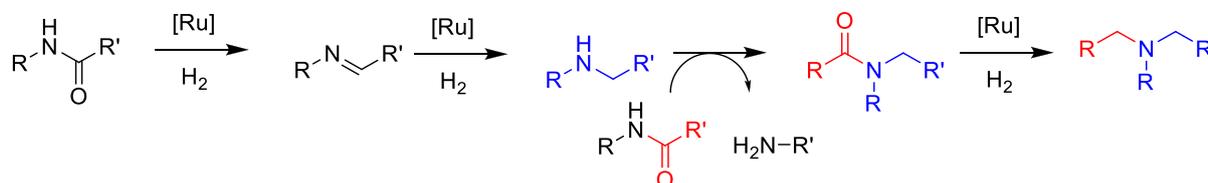
Da die Katalyse mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] als Katalysator in Gegenwart von HNTf₂ bei 140 °C bereits *N*-Ethylanilin lieferte, muss die Säurezugabe eine Veränderung des Katalysemechanismus bewirken. Unter neutralen Bedingungen wurde selbst bei 200 °C (Eintrag 6) nur wenig *N*-Ethylanilin (2 %) und hauptsächlich Anilin (14 %) gebildet. Wie bereits bei der Hydrierung von Methylbenzoat beobachtet wurde, führte die hohe Reaktionstemperatur zur schnellen Deaktivierung des Katalysators, die sich in dem geringen Umsatz

(42 %) bemerkbar machte. Auch bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C (Eintrag 7) führte die Gegenwart von HNTf_2 zu vollständigem Umsatz und damit zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung gegenüber der additivfreien Reaktion. Die Reaktion bildet bei vollständigem Umsatz größtenteils *N*-Ethylanilin (59 %).

Amidverbindungen sind gegenüber der katalytischen Hydrierung unreaktiver als Ester und ihre Reduktion verläuft aus diesem Grund langsamer. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verhinderung der Dimerbildung mit dem Triphos-Xyl Liganden unter gleichen Reaktionsbedingungen deutlich bessere Umsätze erzielt werden können.

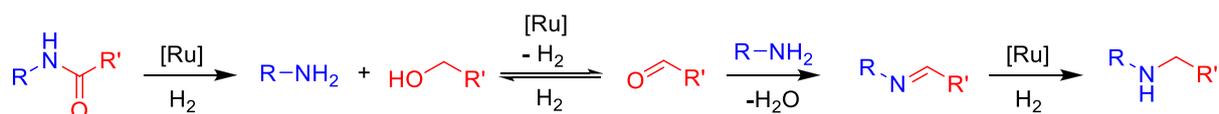
4.5.2. Untersuchungen zur Selektivität der *N*-Acetanilidhydrierung

Die Gegenwart von *N,N*-Diethylanilin macht deutlich, dass eine C=O-Bindungsspaltung nicht der alleinige Grund für die Bildung von *N*-Ethylanilin sein kann. *N,N*-Diethylanilin muss über eine Alkylierung des sek. Amins gebildet werden. In früheren Arbeiten wurde angenommen, dass die verschiedenen Produkte durch die Reaktionsfolge in Schema 32 gebildet werden.^[37]



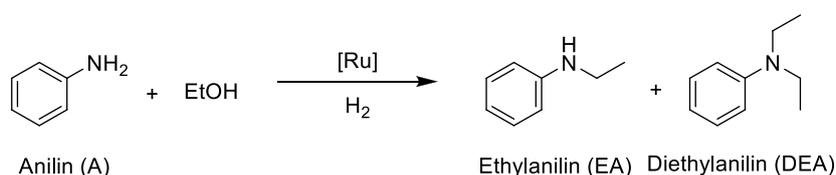
Schema 32: Cole-Hamilton schlug die Reaktionsfolge aus katal. Reduktion und Transamidierung als Quelle der versch. Produkte vor.

Dabei wird das Amid metallkatalytisch über das Imin in das sekundäre Amin überführt. In einer anschließenden Transamidierung bildet sich zunächst ein sek. Amid, welches anschließend katalytisch hydriert und in das tertiäre Amin überführt wird. Die vorgeschlagene Reaktionsfolge beinhaltet ausschließlich die katalytische Spaltung der C=O-Bindung, die energetisch ungünstiger ist als die Spaltung der C-N-Bindung. Das führt zu dem alternativen Reaktionspfad aus Schema 33, bei dem zunächst durch eine energetisch günstigere metallkatalysierte C-N-Bindungsspaltung das entsprechende Amin und der Alkohol erzeugt wird. In einer konsekutiven Dehydrierung wird das Aldehyd aus dem Alkohol erzeugt, welches mit dem prim. Amin zum entsprechenden Imin reagiert. Durch die rutheniumkatalysierte Iminhydrierung entsteht das sekundäre Amin.



Schema 33: Die Alkylierung von Aminen erfolgt über die Bildung eines Imins und der anschließenden Hydrierung.

Um die Reaktion aus Schema 33 zu bestätigen, wurde anstelle von *N*-Acetanilid Anilin als Substrat eingewogen und unter den Reaktionsbedingungen der *N*-Acetanilidhydrierung aus Abschnitt 4.5.1 zur Reaktion gebracht (Schema 34). Die Zusammensetzung der Anilin/Ethanol-Reaktionslösung entspricht der Produktlösung einer *N*-Acetanilidreduktion. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt.



Schema 34: Katalytische Alkylierung von Anilin mit Ethanol.

In einem ersten Experiment mit [Ru(Triphos)TMM] wurden bereits 19 % *N*-Ethylanilin (Eintrag 1) beobachtet. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass der Katalysator grundsätzlich zu der Reaktion in Schema 33 in der Lage ist. Die katalytische Alkylierung wurde verbessert, in dem Ethanol im Überschuss eingesetzt wurde. In Eintrag 2 wurden 9 Stoffmengenäquivalente Ethanol bezüglich des Anilins hinzugefügt und die *N*-Ethylanilinausbeute auf 70 % gesteigert. Die Bildung von *N,N*-Diethylanilin (7 %) wurde unter diesen Bedingungen bereits beobachtet.

Tabelle 13: Ergebnisse der katalytischen Anilinalkylierung mit [Ru(Triphos)TMM].

Eintrag	Temp (°C)	Ethanol/Anilin (mol/mol)	Umsatz (%)	EA (%)	DEA (%)
1	140	1	19	19	0
2 ^a	140	9	77	70	7
3 ^{a, b}	140	9	>99	24	76
4	200	1	83	74	9
5 ^a	200	9	>99	23	77

Reaktionsbedingungen: 1,0 mmol Anilin, 0,01 mmol [Ru(Triphos)TMM], 0,01 mmol HNTf₂, 1,0 ml 1,4-Dioxan, 100 bar H₂, 16 h, ^a0,5 mL 1,4-Dioxan, ^b 10 bar H₂.

Cole-Hamilton beobachtete bei der Hydrierung von Benzanilid, dass eine Druckreduktion zur vermehrten Bildung tert. Amine führt.^[37] Er führte diese Beobachtung auf die Konkurrenz der C=O-Bindungshydrierung mit der Transamidierung des Amids mit dem Produkt zurück. Eine alternative Deutung der Beobachtung erklärt die Bildung des tert. Amins

über die verstärkte Bildung der Aldehyde bei niedrigeren Drücken. Dabei wird berücksichtigt, dass die Bildung der Aldehyde aus der Dehydrierung der Produktalkohole eine druckabhängige Gleichgewichtsreaktion ist. Das Experiment in Eintrag 3 zeigt, dass eine Druckverminderung von 100 bar (Eintrag 2) auf 10 bar einen signifikanten Einfluss auf die Alkylierung des Anilins hat. Bei 10 bar H_2 wurde das Anilin vollständig umgesetzt und es konnten 24 % *N*-Ethylanilin und 76 % *N,N*-Diethylanilin erhalten werden.

Abschließend wurden die Katalysen bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C wiederholt. Die Temperaturerhöhung führte zu deutlich höherem Umsatz (83 %) und zeigt bei äquimolarem Einsatz von Anilin und Ethanol (Einträge 1 und 4) nur geringen Einfluss auf die Produktselektivität. In beiden Fällen war das Hauptprodukt *N*-Ethylanilin. Die Zugabe eines Ethanolüberschusses in Eintrag 5 bei einem Druck von 100 bar H_2 führte zu vollständigem Umsatz, während bei der niedrigeren Temperatur (Eintrag 2) nur 77 % Umsatz erreicht wurden. Das Ergebnis spricht für die Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung von Ethanol. Im Gegensatz zu der Reaktion bei 140 °C wurde die Selektivität zum *N,N*-Diethylanilin (77%) verschoben. Die bevorzugte Bildung des tert. Amins unterstreicht auch bei 200 °C die Bedeutung der Dehydrierung von Ethanol zum Aldehyd.

In den Einträgen 3 und 5 wurden Bedingungen gewählt, welche die katalytische Dehydrierung des Ethanols durch den niedrigen Reaktionsdruck bzw. durch die hohe Reaktionstemperatur begünstigen. In beiden Fällen wurde vollständiger Umsatz des Anilins bei gleichzeitiger hoher Selektivität bezüglich des *N,N*-Diethylanilins beobachtet. Die Ergebnisse dieses Abschnittes geben starke Hinweise darauf, dass die katalytische Reduktion von Amiden nicht über eine C=O-Bindungsspaltung, sondern wie in Schema 33 durch eine C-N-Bindungsspaltung verlaufen. Diese führt in konsekutiven Reaktionen zur Bildung sekundärer und tertiärer Amine.

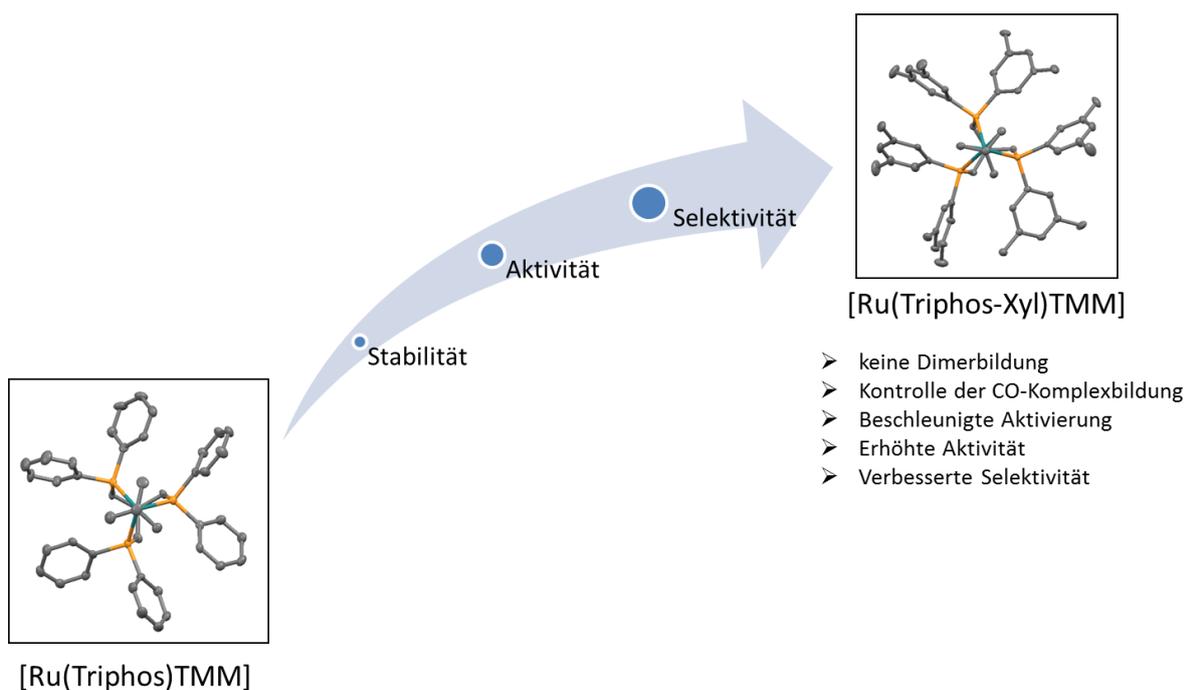
Die beobachtete Alkylierung von Anilin ist bekannt und wurde bereits in den 80er Jahren in Form einer Wasserstofftransfer-Alkylierung mit Iridium, Rhodium und Rutheniumkomplexen durchgeführt.^[137, 138] Aufgrund der hohen Anzahl an Publikationen zur *N*-Alkylierung mit Alkoholen wird im Folgenden nur auf einige Rutheniumkatalysatoren eingegangen. Die Alkylierung benötigt keinen zusätzlichen Wasserstoff als Reduktionsmittel, da er durch die Dehydrierung der Substratalkohole zur Verfügung steht. Da dieser Wasserstoff für die anschließende Reduktion des entstehenden Imins oder Enamins einge-

setzt wird, handelt es sich um eine Wasserstofftransferreaktion. Dabei wurden neben Pyridin und Ethanol weitere aromatische, aliphatische und cyclische Amine und auch Alkohole eingesetzt. Williams *et al.* zeigten die Aktivität von $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ in der N-Alkylierung primärer und sekundärer Amine anhand zahlreicher Beispiele.^[139] Im Jahr 2010 berichten Beller *et al.* über die selektive Alkylierung von Aminen der Indolklasse unter Verwendung des Shvo-Katalysators.^[140] Die Gruppe zeigte im Jahr 2013 unter Verwendung des $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ -Katalysators, dass mit der Methode vicinale Alkohole mit Ketonen und Aminen zu verschiedenen Pyrrolen umgesetzt werden können.^[141]

Die Bildung sekundärer Amine über eine C=O-Bindungsspaltung kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, jedoch sprechen die Ergebnisse dafür, dass ein Großteil aus der Iminhydrierung stammt. Das bedeutet, dass es bis heute kein effektives homogenes Katalysatorsystem für die C=O-Bindungsspaltung gibt. Der synthetische Nutzen dieser Reaktion ließe sich erweitern, in dem mittels Wasserstofftransferkatalyse Amide in Gegenwart von Alkoholen reduziert würden. Dadurch ließen sich Amide unmittelbar in primäre und sekundäre Amine überführen, die entsprechend des eingesetzten Alkohols substituiert wären.

5. Zusammenfassung

Die Vielseitigkeit und Aktivität des [Ru(Triphos)TMM]-Komplexes zur selektiven Reduktion von Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen ermöglichte die Entwicklung verschiedener katalytischer Transformationen. Die ausgezeichnete thermische Beständigkeit des Katalysators erlaubt hohe Reaktionstemperaturen, wodurch auch äußerst unreaktive Verbindungen wie CO₂ aktiviert werden können. Diese Eigenschaften ermöglichten die erste homogenkatalytische Direkthydrierung von CO₂ zu Methanol. Des Weiteren wurde er ebenfalls erfolgreich in der Direktmethylierung aromatischer Amine unter Einsatz von CO₂ als C₁-Baustein eingesetzt. Darüber hinaus können neben Estern, Carbonsäuren und Amiden selbst die unreaktivsten C=O-Bindungen in Carbamaten und Harnstoffderivaten in Gegenwart von Wasserstoff selektiv reduziert werden.



Die wissenschaftliche Herausforderung dieser Doktorarbeit bestand in der Verbesserung der chemischen Stabilität, Aktivität und Selektivität des Katalysatorkomplexes. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Vermeidung der Bildung eines katalytisch inaktiven Ruthenium-Dimers. Dazu wurde ein synthetischer Ansatz verfolgt, der vorsah, die Bildung des Dimers durch die gezielte synthetische Vergrößerung des Triphos-Liganden sterisch zu inhibieren. Im Zuge dessen wurde eine Bibliothek von Triphos-Liganden synthetisiert, bei denen die Raumerfüllung der arylischen Reste synthetisch variiert wurde. Dabei gelang

zum ersten Mal die Synthese des Triphos-Xyl Liganden. Neben dem herkömmlichen Triphosrückgrat wurden die, um die zentrale Methyleinheit reduzierten, H-Triphos- und der neue H-Triphos-Tol-Ligand hergestellt. Es ist gelungen, alle Liganden der Bibliothek in die entsprechenden Rutheniumtrimethylenmethankomplexe zu überführen. Ein Vergleich der Molekülstrukturen aus der Einkristallstrukturanalyse zwischen dem [Ru(Triphos)TMM]-, [Ru(Triphos-Tol)TMM] und [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplexes ergab, dass die metaständigen Substituenten der arylischen Reste des Triphos-Xyl eine höhere Abschirmung des Zentralatoms bewirken als die paraständigen Substituenten der übrigen Liganden.

Das Ruthenium-Dimer konnte aus den [Ru(Triphos)TMM] und [Ru(Triphos-Tol)TMM] Komplexen erzeugt und charakterisiert werden, wobei die Einkristallstrukturanalyse bei Letzterem gelang. Die Synthese des Dimers mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] war nicht möglich. Im weiteren Verlauf konnte auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen von Reaktionslösungen der Katalysen gezeigt werden, dass der Komplex keiner Dimerbildung unterliegt. Die Weiterentwicklung des ursprünglichen Komplexes zum [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplex erhöht maßgeblich dessen chemische Stabilität als Katalysator und ermöglicht die praktische Nutzung im industriellen Umfeld.

Darüber hinaus trug der neue Komplex entscheidend zur Aufklärung und Untersuchung der aktiven Spezies als auch der Carbonylkomplexe bei, da die dominante Dimerbildung während der Synthesen dieser Spezies nicht mehr auftreten konnte. Mithilfe des [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplexes konnte gezeigt werden, dass der Komplex in Gegenwart von Wasserstoff einen Dihydridkomplex ausbildet, welcher als aktive Spezies angesehen wird. In Gegenwart von HNTf_2 bildet der Komplex einen Hydridkomplex, an dem ein nichtklassisches Hydrid koordiniert ist. In Gegenwart von ^{13}C -angereichertem Methanol ist es gelungen, den Mono- sowie den Dicarbonylkomplex zu erzeugen und die Carbonylliganden durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Auf diese Weise konnte die Dehydrierung/Decarbonylierung von Alkoholen als Ursache der Carbonylkomplexe identifiziert werden.

Der Vergleich der Katalysatoren in der homogenkatalysierten Esterhydrierung am Beispiel von Methylbenzoat zeigte, dass die Vergrößerung des sterischen Anspruches der Liganden zu einer beschleunigten Aktivierung des Komplexes führte und dass die Aktivierung in Abwesenheit von Additiven nur langsam verläuft. Die Zugabe von HNTf_2 zu den

Katalysatoren beschleunigt die Aktivierung signifikant und nivelliert den Effekt der Liganden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexspezies nach den Katalysen ergab, dass der [Ru(Triphos-Xyl)TMM]-Komplex als Einziger kein Dimer bildet, sondern nach den Katalysen als Carbonylkomplex vorlag.

Ein Vergleich der Katalysen mit [Ru(Triphos-Xyl)TMM] zeigte, dass die Hydrierung von Methylbenzoat in Methanol als Lösungsmittel schneller verläuft als in 1,4-Dioxan und unterstrich, dass die Alkoholkonzentration keinen Einfluss auf die Bildung der Carbonylkomplexe hat. Die Bildung der Carbonylkomplexe findet nur statt, wenn kein Wasserstoff oder Substrat mehr vorhanden ist. Die Beschleunigung der Reaktion in Methanol konnte durch dessen höhere Wasserstofflöslichkeit erklärt werden. Durch die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit konnte die durchschnittliche Aktivität auf eine TOF_{av} von ca. 1000 h^{-1} gesteigert werden.

Die Hydrierung von Dimethylitakonat erforderte die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$, bei der alle Katalysatoren ausgezeichnete Aktivität zeigten. Die Gegenwart von HNTf_2 verbesserte die Katalysatoraktivität derart, dass die Beladung von [Ru(Triphos-Xyl)TMM] auf $0,04 \text{ Mol-}\%$ bei vollem Umsatz der Esterfunktionen verringert werden konnte. Unter den sauren Bedingungen reagierte das Hydrierprodukt 3-Methyl-1,4-butandiol in einer Kondensationsreaktion zum 3-MTHF weiter, welches als Kraftstoffkandidat im TMFB-Cluster identifiziert wurde. Durch die Entwicklung dieses Katalysatorsystems kann Dimethylitakonat neben Itakonsäure ebenfalls als Rohstoff für die Herstellung von 3-MTHF herangezogen werden. Bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Decarbonylierung von Alkoholen bildet jeder Katalysator bei der Hydrierung von Dimethylitakonate bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich den korrespondierenden Dicarbonylkomplex.

Die katalytische Hydrierung von Amiden führt zur Bildung von Aminen, sek. und tert. alkylierter Amine und Alkoholen. Unter additivfreien Bedingungen übertrifft der Katalysator [Ru(Triphos-Xyl)TMM] die Aktivität des [Ru(Triphos)TMM]-Komplexes um das Doppelte. Die Zugabe von HNTf_2 führt auch hier zu einer signifikanten Aktivitätssteigerung der beiden untersuchten Komplexe, sodass bei einer Reaktionstemperatur von $140 \text{ }^\circ\text{C}$ jeweils vollständiger Umsatz des *N*-Acetanilids beobachtet werden konnte. Darüber hinaus konnte aufgeklärt werden, dass der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus unter Einsatz des [Ru(Triphos)TMM]-Katalysators einer C-N-Bindungsspaltung und keiner C=O-Bindungsspaltung entspricht. Experimentell wurde die Annahme durch die Alkylierung

von Anilin durch Ethanol untermauert. Die vorgelagerte Dehydrierung des Ethanols zum Acetaldehyd wird ebenfalls sehr effizient durch den Komplex [Ru(Triphos)TMM] katalysiert.

6. Experimenteller Teil

6.1. Präparative Techniken

Die Handhabung aller Substanzen und die Reaktionsführung erfolgte, sofern nicht anders angegeben, unter Inertgasatmosphäre und unter Anwendung der Schlenk-Technik. Die genaue Vorgehensweise wird in den entsprechenden Arbeitsvorschriften detailliert beschrieben. Als Schutzgas wurde Argon 4.6 der Firma MESSER verwendet, welches nachfolgend durch ein Gasreinigungsgerät MB 100-HP der Firma M. BRAUN Inertgas-Systeme GmbH von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit wurde. Alle Reagenzien wurden vor Gebrauch analytisch auf ihre Reinheit untersucht und im Regelfall ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Reagenzien aus kommerziellen Quellen

In diesem Abschnitt sind alle kommerziell bezogenen Reagenzien mit ihren jeweiligen CAS-Nummern und der angegebenen Reinheit aufgeführt.

Substrate	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit
Itakonsäure	97-65-4	Alfa Aesar	99 %
Dimethylitakonat	617-52-7	TCI	>98 %
Methylbenzoat	93-58-3	Aldrich	99 %
<i>N</i> -Acetanilid	103-84-4	Aldrich	99 %
1,1,1-Tris(Diphenylphosphinomethyl)ethan	22031-12-5	Aldrich	97 %
Bis(2-methylallyl)(1,5-yclooctadien)-ruthenium(II)	12289-94-0	Aldrich/Umicore	

Reagenzien aus Literatursynthesen

Verbindung	CAS-Nr.	Synthese
[Ru(Triphos)TMM]	1426441-38-4	[40, 41]
Di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphinoxid	326921-37-3	[142]
Di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphin	29949-65-3	[142]
1,1,1-Tris(4- <i>tert</i> -butylphenylphosphinomethyl)ethan	155932-49-3	[55]
1,3-Dichlor-2-(chlormethyl)propan	66703-69-3	[60, 143]

6.2. Analytische Methoden**Gaschromatographie**

Die Produktmischungen der durchgeführten Katalysen wurden zur Umsatz- und Ausbeutenbestimmung gaschromatographisch analysiert. Dazu wurde ein Chromatograph vom Typ Sichromat der Firma SIEMENS mit Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Die qualitative Zuordnung der Retentionssignale erfolgte durch Abgleich mit Chromatogrammen von Reinstoffeinspritzungen oder durch nachgeschaltete Massenspektrometrie (GC-MS). Die Quantifizierung erfolgte mittels eines internen Standards. Die entsprechenden Korrekturfaktoren K_f wurden durch Kalibrierungsmessungen von Proben bekannter Konzentration bestimmt. Das genaue Vorgehen der Analytik wird im Folgenden kurz dargestellt.

Probenvorbereitung für die GC

Hydrierung von Methylbenzoat

Die Aufarbeitung der Proben erfolgte nach dem Abkühlen und Entspannen der Autoklaven. Von der erhaltenen Probenlösung wurden 0,250 g in ein G8 GC-Vial überführt und mit 0,015 g Dodecan als internen Standard versetzt. Anschließend wurden die Proben mit 1,4-Dioxan (HPLC-Grade) auf 1,00 mL Gesamtvolumen aufgefüllt.

Säule	50m OV1-IVA
Trärgas	2,5 mL/min constant flow N ₂
Split-Verhältnis	33
Split-Flow	83 mL/min
Detektor	FID 250 °C, Range 10
Verdampfertemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	50-250 °C, 5 min isotherm, 8 °C/min, 30 min halten
Injektionsvolumen	1 µL

Für alle Chromatogramme gelten die folgenden Retentionszeiten t_{ret} . Die Substanzzuordnungen und die Korrekturfaktoren K_f sind den jeweiligen Retentionszeiten in Klammern beigelegt.

t_{ret} (in min) = 12,90 (Benzylmethylether, $K_f = 1,17$) 14,00 (Benzylalkohol, $K_f = 1,18$), 15,37 (Methylbenzoat, $K_f = 1,36$), 17,92 (Dodecan, interner Standard), 24,90 (Benzylbenzylether, $K_f = 1,25$).

Hydrierung von Dimethylitakonat

Die Aufarbeitung der Proben erfolgte nach dem Abkühlen und Entspannen der Autoklaven. Von der erhaltenen Probenlösung wurden 0,250 g in ein G8 GC-Vial überführt und mit 0,015 g Ethylheptanoat als internen Standard versetzt. Anschließend wurden die Proben mit Aceton auf 1,00 mL Gesamtvolumen aufgefüllt.

Säule	60 m CP-WAX-52-CB
Trärgas	2,5 mL/min constant flow He
Split-Verhältnis	33
Split Flow	83 mL/min
Detektor	FID 250 °C, Range 10

Verdampfertemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	50-200 °C, 5 min isotherm, 8 °C/min, 30 min halten
Injektionsvolumen	1 µL

Für alle Chromatogramme gelten die folgenden Retentionszeiten t_{ret} . Die Substanzzuordnungen und die Korrekturfaktoren K_f sind den jeweiligen Retentionszeiten in Klammern beigelegt.

t_{ret} (in min) = 4,54 (3-Methyltetrahydrofuran, $K_f = 1,12$), 13,06 (Ethylheptanoat, interner Standard), 17,24 (Methylbernsteinsäuredimethylester, $K_f = 1,74$), 18,02 (Methyl-*gamma*-butyrolacton, $K_f = 1,39$), 19,04 (Itakonsäuredimethylester, $K_f = 1,71$), 23,02 (2-Methyl-1,4-Butandiol, $K_f = 1,35$).

Anmerkung

In einigen Chromatogrammen wurde für das Methyl- γ -butyrolacton ein zweites Signal bei sehr ähnlicher Retentionszeit gefunden. Es wurde angenommen, dass die beiden Signale zu den Isomeren des Methyl-*gamma*-butyrolactons gehörten. Das Auftreten der Isomeren ist eine Besonderheit des Reaktionssystems und abhängig davon, welche der beiden voneinander unterschiedlichen Esterfunktionen zuerst hydriert wurde. Die konsekutive Cyclisierung führte entweder zur Bildung von 2- oder 3-Methyl- γ -butyrolacton.

In Fällen von unvollständiger Reaktion konnten nicht quantifizierbare Intermediate nachgewiesen werden, die die zum Teil nicht geschlossenen Massenbilanzen erklären (Abbildung 42). Dabei befindet sich die Signalgruppe 1 bei Retentionszeiten von 26,99 und 27,23 min und die Signalgruppe 2 bei Retentionszeiten von 35,16 und 35,81 min.

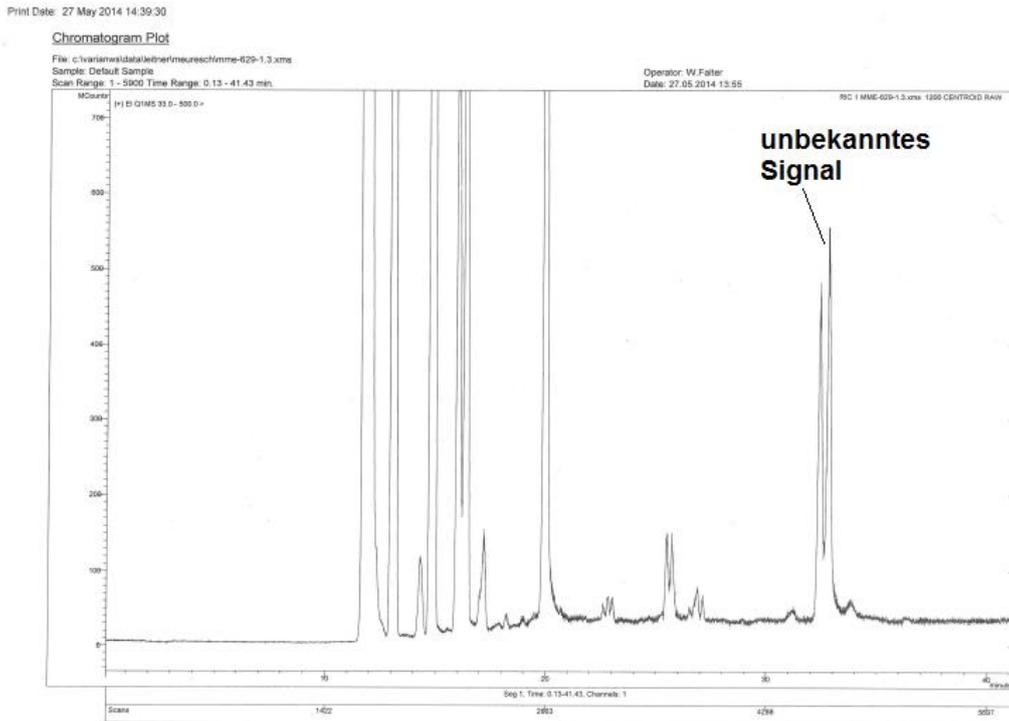


Abbildung 42: Unbekannte Spezies bei der Dimethylitakonathydrierung (Signalgruppe 1 & 2).

Eine Untersuchung des unbekanntes Signals mittels GC-MS (Abbildung 43) ergab, dass es sich hierbei um das Hydroxoniumion der zum Teil hydrolysierten Methylbernstein-säure handelt.

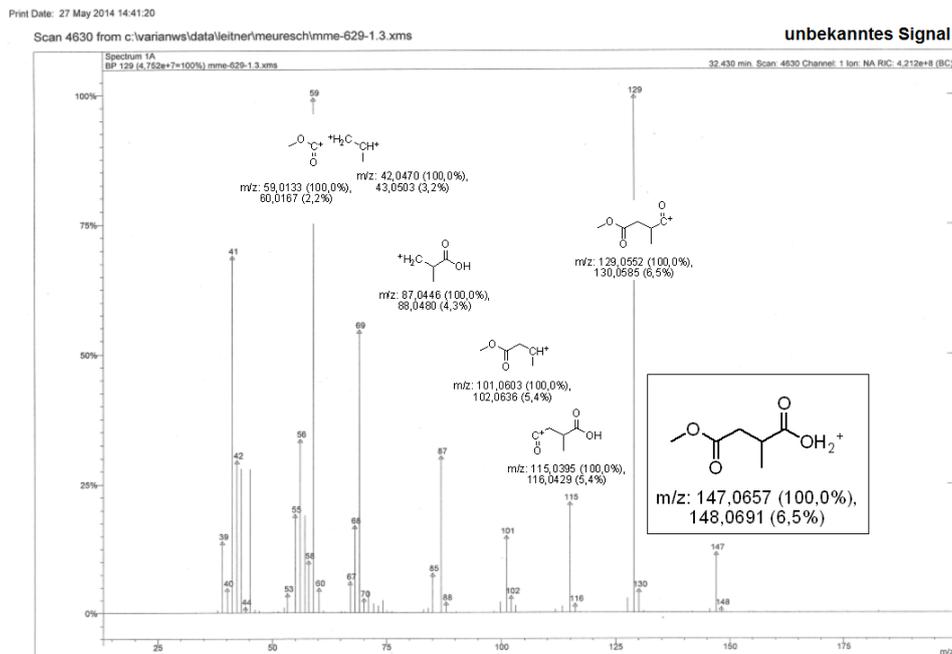


Abbildung 43: GC-MS Untersuchung der Signalgruppe 2.

Kernspin Resonanzspektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem BRUKER AV-300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz, ^{31}P : 121 MHz), einem BRUKER AV-400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz, ^{31}P : 162 MHz) oder einem BRUKER AV-600 (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz, ^{31}P : 243 MHz) Spektrometer aufgenommen. Im Folgenden werden die chemischen Verschiebungen δ der Resonanzen relativ zu Tetramethylsilan (für ^1H und ^{13}C), bzw. Phosphorsäure in D_2O (für ^{31}P) angegeben. Als interner Standard dient das Restprotonen-, bzw. ^{13}C -Signal des Lösungsmittels.^[144] Die chemischen Verschiebungen werden in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Multiplizitäten wurden nach 1. Ordnung ausgewertet und werden wie folgt abgekürzt angegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br. = breites Signal.

In den Produktgemischen wurden die einzelnen Komponenten durch den Vergleich mit Referenzspektren der kommerziellen Reinstoffe identifiziert. Die Bestimmung von Umsatz und Selektivität der Reaktionen erfolgte (wenn nicht durch Gas-Chromatographie) aus den Integralverhältnissen der NMR-Spektren, wobei in der Regel die einzelnen charakteristisch verschobenen Resonanzen der Produktverbindungen herangezogen wurden.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Intensitätsdaten wurden an einem Bruker SMART APEX CCD Detektor auf einem D8-Goniometer, welches mit einer *Incoatec Microsource* ($\text{Mo-K}\alpha$ Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ausgerüstet war. Die Temperatur wurde mit einem Oxford Cryostream 700 Instrument aufgenommen.

Massenspektrometrie (MS)

ESI und APCI-MS Messungen wurden an einem Varian 500MS Instrument durchgeführt. Hochaufgelöste Massenspektren HR-MS (EI) wurden an einem Finnigan MAT 95 gemessen.

Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektren wurden mit einem Bruker Alpha FT-IR Spektrometer in einer Argon Glovebox gemessen. Für die Messungen wurde ein Platin/Diamand P-Modul verwendet.

6.3. Bestimmung des Wasserstoffverbrauches der katalytischen Reaktionen

Die Druckabnahme während der katalytischen Reaktionen wurde in einigen Fällen mittels eines digitalen Druckabnehmers aufgezeichnet. Um den tatsächlichen Wasserstoffverbrauch aus dem Druckverlust berechnen zu können, musste das Reaktorvolumen bekannt sein. Zur Bestimmung des Reaktorvolumens wurde der Reaktor (H20/29) mit einem Glaseinsatz und einem Rührfisch versehen und verschlossen. Das Leergewicht des Autoklaven wurde bei Raumtemperatur (24,5 °C) bestimmt. Im Anschluss wurde der Autoklav mit 100 bar CO₂ (flüssig) befüllt. Dabei blieb der Autoklav 10 min mit der CO₂ Quelle verbunden, um mögliche Temperaturschwankungen durch die Kompression/Expansion des Gases zu vermeiden. Daraufhin wurde der Autoklav verschlossen und wiederum gewogen. Aus der Division der Massen (drei Wägungen, Mittelwert 13,45 g CO₂) durch die Dichte von CO₂ (0,82178 g/mL bei 100 bar und 24,5 °C) konnte das Reaktorvolumen auf 16,37 mL bestimmt werden. Die Volumenverringerung durch das Einfüllen der Reaktionslösung wird bei der Berechnung unter Annahme guter Gaslöslichkeit vernachlässigt.

Der Druckverlust für 1 mmol H₂ beträgt für die jeweiligen Temperaturen:

$$\begin{aligned} \Delta p (140 \text{ } ^\circ\text{C}) &= \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,001 \text{ mol} \cdot 8,3144621 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 413,15 \text{ K}}{0,00001637 \text{ m}^3} = 209842,4 \text{ Pa} \\ &= 2,1 \text{ bar} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta p (200 \text{ } ^\circ\text{C}) &= \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,001 \text{ mol} \cdot 8,3144621 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 473,15 \text{ K}}{0,00001637 \text{ m}^3} = 240316,9 \text{ Pa} \\ &= 2,4 \text{ bar} \end{aligned}$$

Im folgenden Abschnitt wurde eine beispielhafte Berechnung einer *Turnover Frequency* (TOF) mittels der Druckabfallkurven (Abbildung 44 und Tabelle 8) durchgeführt. Um ein möglichst hohes Maß an Vergleichbarkeit zu erzielen, wurden die Ausgleichsgeraden bei allen Datensätzen gleichartig zwischen 30 min und 60 min Reaktionszeit angelegt. Der Druckverlauf konnte durch eine lineare Regression mit guter Genauigkeit beschrieben werden. Die bestimmte TOF_{in} (in = *initial*) beschreibt die Katalysatoraktivität zu Beginn der Reaktion. In Abschnitt 4.1.6 unterlagen die Reaktionen einer Wasserstoff-Massentransferlimitierung. Die errechneten TOF_{in}-Werte dienen deshalb nur als untere Grenze der Katalysatoraktivität.

Sie wird hier auf der Grundlage der durchlaufenen Katalysezyklen pro Katalysatormolekül berechnet. Die Anzahl der durchlaufenen Katalysezyklen entspricht dem Umsatz der Esterfunktionen, und berücksichtigt, dass Dimethylitakonit zwei Esterfunktionen pro Molekül enthält.

$$\text{Wasserstoffverbrauch} = \frac{27,465 \frac{\text{bar}}{\text{h}}}{2,1 \frac{\text{bar}}{\text{mmol}}} = 13,08 \frac{\text{mmol}}{\text{h}}$$

Pro Mol Ester werden zwei Mol H₂ benötigt, der Umsatz ergibt sich aus:

$$\text{Umsatz (Ester)} = \frac{13,08 \frac{\text{mmol}}{\text{h}}}{2} = 6,54 \frac{\text{mmol}}{\text{h}}$$

Die Turnover Frequency ergibt sich aus dem Umsatz an Ester pro Stunde dividiert um die Stoffmenge an eingesetztem Katalysator:

$$\text{TOF} = \frac{6,54 \frac{\text{mmol}}{\text{h}}}{0,01 \text{ mmol}} = 654 \frac{1}{\text{h}}$$

Bei einigen der hier durchgeführten Experimente war eine lineare Regression des Druckabfalls gegen die Zeit nicht möglich. Der Vergleich der Katalysatoraktivität erfolgte deshalb durch die Bestimmung einer gemittelten Turnover Frequency TOF_{av} (av = average). Dazu wurde die Reaktionszeit aus den Druckabfallfunktionen bestimmt, zu der kein Druckabfall mehr zu beobachten war (entspricht t_x). Die TOF_{av} ergibt sich dann aus dem Quotienten der umgesetzten Stoffmenge Produkt zum Zeitpunkt t_x und der Stoffmenge Katalysator multipliziert mit der Zeit t_x:

$$\text{TOF}_{av} = \frac{\text{mol(Produkt)}(t_x)}{\text{mol(Katalystor)} \cdot t_x}$$

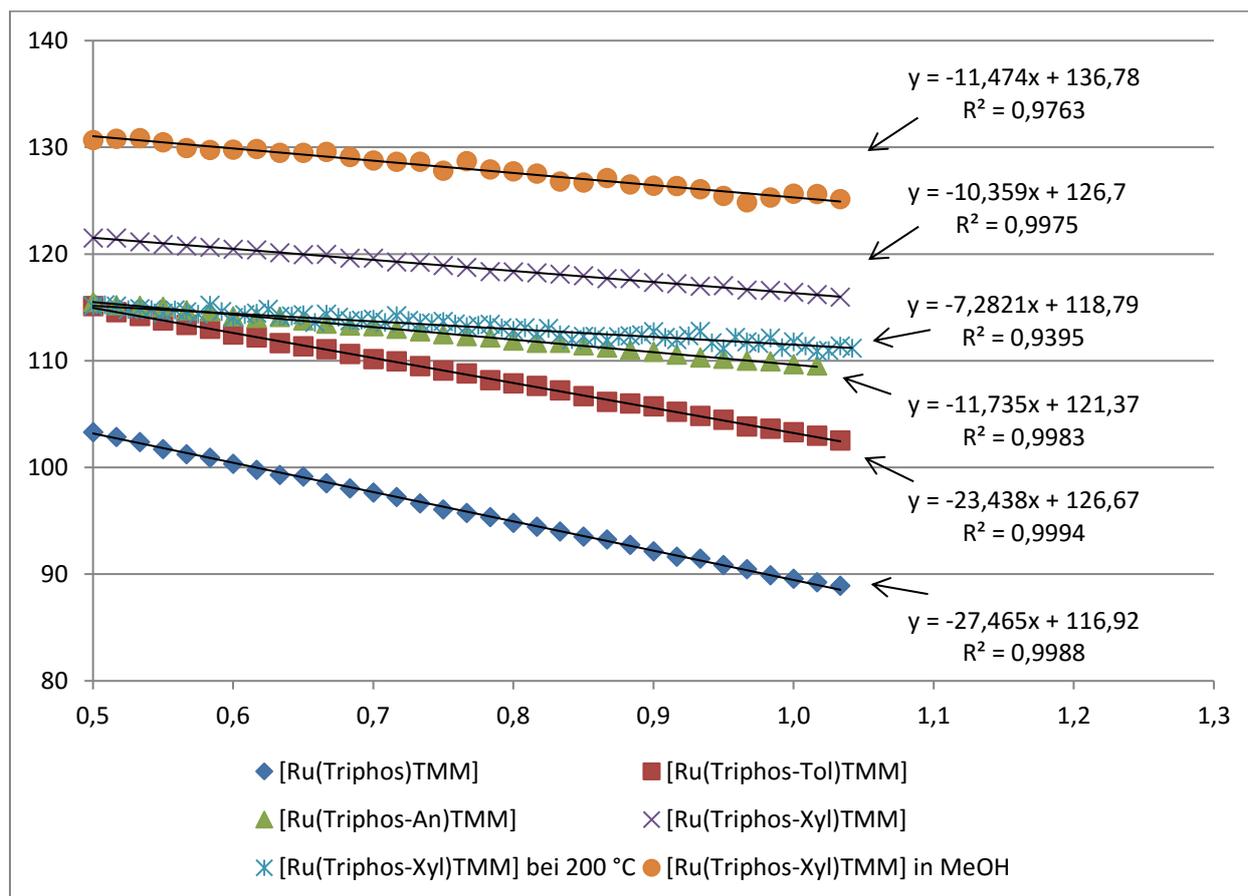


Abbildung 44: Bestimmung des Wasserstoffverbrauches durch lineare Regression aus den Daten der Tabelle 8.

6.4. Arbeitsvorschriften für katalytische Reaktionen

In diesem Abschnitt werden die allgemeinen Arbeitsvorschriften (AAV) für die in dieser Dissertation durchgeführten katalytischen Reaktionen aufgeführt.

Sicherheitshinweis: Reaktionen unter hohen Drücken bergen ernsthafte Sicherheitsrisiken und müssen in adäquaten Edstahlautoklaven durchgeführt werden, welche die erforderlichen Spezifikationen für die jeweilige Reaktion erfüllen.

AAV 1 – Katalytische Hydrierung von Methylbenzoat

In dieser allgemeinen Arbeitsvorschrift wird beispielhaft die katalytische Hydrierung von Methylbenzoat mit 1,0 Mol-% Katalysator beschrieben. In ein Schlenkrohr wurde [Ru(Triphos)TMM] (7,80 mg, 0,01 mmol, 1,0 Mol-%) eingewogen. Gegebenenfalls wurde noch das gewünschte Additiv (in der Regel Bis(Trifluormethylsulfonyl)imid (HNTf₂)) hinzugefügt. Im Anschluss wurde Methylbenzoat (136,20 mg, 1,00 mmol) hinzugefügt und das heterogene Gemisch mit 1,4-Dioxan (1,0 mL) versetzt. Es wurde bis zur vollständigen

Auflösung der Feststoffe gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss im Schutzgasgegenstrom in einen Autoklaven mit Glaseinsatz und Magnetrührstab überführt und mit dem gewünschten Druck an Wasserstoffgas befüllt. Das Ölbad (oder der Heizkonus) wurde auf 140 °C vorgeheizt. Bei Erreichen der Solltemperatur wurde der Autoklav in das Ölbad oder den Heizkonus platziert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die elektrische Heizplatte deaktiviert und der noch heiße Autoklav in einem Eisbad abgekühlt. Im Anschluss wurde der Autoklav im Abzug vorsichtig entspannt. Die Probenentnahme erfolgte im Schutzgasgegenstrom. Ein Aliquot wurde in ein Schutzgas-NMR Rohr überführt. Ein weiterer Aliquot wurde im Anschluss an die Probenaufarbeitung gaschromatographisch analysiert.

AAV 2 – Katalytische Hydrierung von Dimethylitakonon

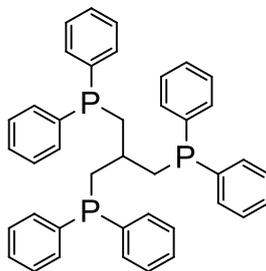
In ein Schlenkrohr wurde [Ru(Triphos)TMM] (7,80 mg, 0,01 mmol, 1,0 Mol-%) eingewogen und Dimethylitakonon (158,15 mg, 1,00 mmol) und ggf. das gewünschte Additiv als Feststoff hinzugefügt. Das Gemisch wurde mit 1,4-Dioxan (1,0 mL) versetzt und bis zur vollständigen Auflösung der Feststoffe gerührt. Der restliche präparative Ablauf erfolgte analog zur AAV 1.

AAV 3 – Katalytische Hydrierung von Dimethylitakonon ohne Lösungsmittel

In einen mit Magnetrührstab versehenen Glaseinsatz eines Autoklaven wurden Dimethylitakonon (1581,50 mg, 10,00 mmol) und Ru(Triphos)TMM (7,80 mg, 0,01 mmol, 0,10 Mol-%) vorgelegt. Zu den beiden Feststoffen wurde HNTf₂ (2,80 mg, 0,01 mmol, 0,10 Mol-%) hinzugefügt und anschließend wurde der Glaseinsatz in einen Autoklaven platziert. Der Autoklav wurde fest verschlossen 30 min lang evakuiert und daraufhin mit Argon als Schutzgas versehen. Im Anschluss wurde der Autoklav mit 100 bar Wasserstoff befüllt und in einen auf die gewünschte Reaktionstemperatur vorgeheizten Edelstahlkonus auf einer Magnetrührplatte platziert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der noch heiße Autoklav in einem Eisbad abgekühlt. Im Anschluss wurde der Autoklav im Abzug vorsichtig entspannt. Die Probenaufbereitung erfolgte analog zur AAV 1.

6.5. Synthesen

6.5.1. H-Triphos



Name:	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
Abkürzung:	H-Triphos
Summenformel:	$C_{40}H_{37}P_3$
Molare Masse:	$610,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In einem Schlenkrohr wurden Diphenylphosphin (405,6 mg, 2,2 mmol, 3,5 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (243,5 mg, 2,2 mmol, 3,5 Äq.) vorgelegt und mit DMSO (5 mL) versetzt. Dabei konnte eine intensive Rotfärbung der Lösung beobachtet werden. In einem weiteren Schlenkrohr wurde 1,3-Dichlor(2-chlormethyl)propan (100,0 mg, 0,6 mmol) in DMSO (5 mL) gelöst und tropfenweise zur Kaliumdiphenylphosphidlösung im ersten Schlenkrohr hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion 16 h bei 40 °C gerührt und im Anschluss nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch die Zugabe von entgastem Wasser (5 mL) abgebrochen. Die trübe Lösung wurde anschließend mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Hochvakuum eingeengt und getrocknet. Der zurückbleibende Feststoff wurde aus siedendem Ethanol (5 mL) umkristallisiert und das Produkt (250,0 mg, 0,4 mmol, 66 %) als kristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 7.30\text{-}7.25$ (m, 30 H, C_6H_5), 2.52 (d, 6 H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.59-1.53 (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1 H, CH) ppm.

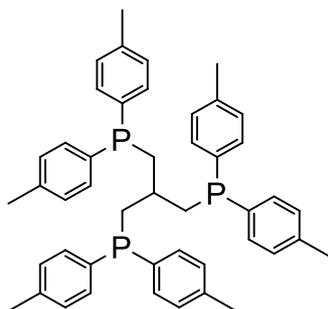
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 138.6$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, *ipso*- C_6H_5), 133.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, *ortho*- C_6H_5), 128.5 (s, *para*- C_6H_5), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, *meta*- C_6H_5), 36.8 (q, $^2J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, HCCH_2), 30.3 (q, $^1J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, HCCH_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = -23.4$ (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 440.89 (w), 475.71 (m), 508.26 (m), 689.36 (vs), 736.17 (s), 809.13 (w), 836.18 (w), 945.99 (w), 1067.58 (m), 1429.12 (m), 2917.24 (w).

HR-MS (ESI) $C_{40}H_{37}P_3$ [M (610.2108) + 3·O (3·15.9949) + H⁺ (1.0078)] (Die Verbindung wurde während der Messung oxidiert): **m/z** = Ber.: 659.2033, Gef.: 659.20108.

6.5.2. H-Triphos-Tol



Name: 1,1,1-Tris(di(4-methylphenyl)phosphinomethyl)ethan

Abkürzung: H-Triphos-Tol

Summenformel: $C_{46}H_{49}P_3$

Molare Masse: 694,80 g·mol⁻¹

In einem Schlenkrohr wurden Di(4-methylphenyl)phosphin (750,0 mg, 3,5 mmol, 3,5 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (392,7 mg, 3,5 mmol, 3,0 Äq.) vorgelegt und mit DMSO (10 mL) versetzt. In einem zweiten Schlenkrohr wurde 1,3-Dichlor(2-chlormethyl)propan (161,5 mg, 1,0 mmol, 1,0 Äq.) in DMSO (10 mL) gelöst und auf 60 °C vortemperiert. Zu dieser Lösung wurde die Kaliumdi(4-methylphenyl)phosphidlösung tropfenweise hinzugefügt, sodass zu Beginn eine deutliche Entfärbung zu beobachten war. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) abgebrochen. Hierbei fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich nach 30 min Rühren im Eisbad an der Glaswand abgeschieden hat. Die wässrige Reaktionslösung wurde mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Hochvakuum eingedunstet, wobei eine farblose, hochviskose Flüssigkeit zurückblieb. Die Flüssigkeit wurde in Dichlormethan aufgenommen und anschließend über eine mit basischem Aluminiumoxid (3 cm) beladene Schutzgasfritte filtriert. Durch das Einengen im Hochvakuum konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden (432,0 mg, 0,62 mmol, 62 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 7.13\text{-}7.12$ (m, 12 H, *ortho*- C_6H_4), $7.03\text{-}7.01$ (m, 12 H, *meta*- C_6H_4), 2.40 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_2), 2.32 (s, 18 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) $1.52\text{-}1.43$ (m, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH) ppm.

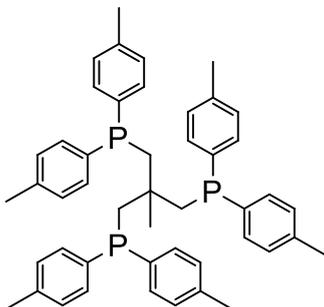
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 138.2$ (s, *para*- C_6H_4), 135.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz, *ipso*- C_6H_4), 133.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, *ortho*- C_6H_4), 129.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, *meta*- C_6H_4), 36.8 (q, $^1J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, CH_2), 30.4 (q, $J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz, C_q), 21.4 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = -25.4$ (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 494.84 (s), 511.37 (s), 618.30 (m), 711.26 (m), 799.21 (vs), 1018.43 (m), 1091.38 (m), 1212.44 (w), 1394.56 (m), 1494.05 (m), 2916.52 (m).

HR-MS (ESI) $\text{C}_{46}\text{H}_{49}\text{P}_3$ [M (694.3047) + $3 \cdot \text{O}$ ($3 \cdot 15.9949$) + H^+ (1.0078)] (Die Verbindung wurde während der Messung oxidiert): $\mathbf{m/z} = \text{Ber.}: 743.2972$, $\text{Gef.}: 743.29449$.

6.5.3. Triphos-Tol



Name: 1,1,1-Tris(bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl)ethan

Abkürzung: Triphos-Tol

Summenformel: $\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{P}_3$

Molare Masse: $708,83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

In einem Schlenkrohr wurden Di(4-methylphenyl)phosphin (374,9 mg, 1,8 mmol, 3,5 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (196,4 mg, 1,8 mmol, 3,5 Äq.) vorgelegt und mit DMSO (10 mL) versetzt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv rot. In einem zweiten Schlenkrohr wurde 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (85,0 mg, 0,5 mmol, 1 Äq.) in DMSO (5 mL) gelöst und auf 60°C vortemperiert. Zu dieser Lösung wurde die frisch hergestellte Kaliumdi(4-methylphenyl)phosphidlösung in der Art zugetropft, dass nach jeder Zugabe eine Entfärbung zu beobachten war. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über

Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch die Zugabe von Wasser (10 mL) abgebrochen. Die wässrige Reaktionslösung wurde mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen im Hochvakuum eingengt und getrocknet. Der zurückbleibende Feststoff wurde in siedendem entgastem Ethanol (10 mL) umkristallisiert und das Produkt als kristalliner Feststoff erhalten (290,0 mg, 0,4 mmol, 82 %).

¹H-NMR (600 MHz, [CDCl₃]): δ = 7.26-7.24 (m, 12 H, *ortho*-C₆H₄), 7.08-7.07 (m, 12 H, *meta*-C₆H₄), 2.41 (br. s, 6 H, PCH₂), 2.32 (s, 18 H, C₆H₄-CH₃), 0.95 (s, 3 H, C_qCH₃) ppm.

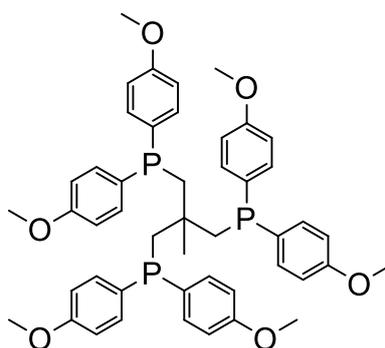
¹³C-NMR (151 MHz, [CDCl₃]): δ = 138.2 (s, *para*-C₆H₄), 136.79 (m, ¹J_{PC} = 10.5 Hz, *ipso*-C₆H₄), 133.1 (m, ²J_{PC} = 20.3 Hz, *ortho*-C₆H₄), 129.2 (m, ³J_{PC} = 6.1 Hz, *meta*-C₆H₄), 43.3-43.2 (m, H₃CC(CH₂)₃), 39.1-38.8 (m, H₃CC(CH₂)₃), 29.6-29.5 (m, H₃CC(CH₂)₃), 21.4 (s, C₆H₄CH₃) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, [CDCl₃]): δ = -28.0 (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 490.79 (s), 511.61 (vs), 613.09 (m), 709.16 (w), 709.16 (w), 794.03 (vs), 1016.97 (w), 1087.78 (w), 1393.20 (w), 1491.99 (w), 2916.12 (w).

HR-MS (ESI) C₄₇H₅₁P₃ [M (708.3204) + 3·O (3·15.9949) + H⁺ (1.0078)] (Die Verbindung wurde während der Messung oxidiert): **m/z** = Ber.: 757.3129, Gef.: 757.31036.

6.5.4. Triphos-An



Name: 1,1,1-tris(bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl)ethan

Abkürzung: Triphos-An

Summenformel: C₄₇H₅₁O₆P₃

Molare Masse: 804,82 g·mol⁻¹

In einem Schlenkrohr wurden Di(4-methoxyphenyl)phosphin (369,0 mg, 1,5 mmol, 1,5 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (202,0 mg, 1,8 mmol, 3,6 Äq.) vorgelegt und schnell mit DMSO (10 mL) versetzt. Dabei stellte sich eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung ein. In einem zweiten Schlenkrohr wurde 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (85,0 mg, 0,5 mmol, 1,0 Äq.) in DMSO (5 mL) gelöst und auf 60 °C vortemperiert. Die Kaliumdi(4-methoxyphenyl)phosphidlösung wurde derart zugetropft, dass nach jeder Zugabe eine Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten war. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch das Hinzufügen von Wasser (20 mL) abgebrochen, wodurch die Reaktionslösung trüb wurde. Das Gemisch wurde bis zum Aufklaren der wässrigen Phase mit Diethylether (5 x 10 mL) extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen anschließend im Hochvakuum entfernt. Das Produkt (380,0 mg, 0,5 mmol, 94 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, [CDCl₃]): δ = 7.28-7.25 (m, 12 H, *ortho*-C₆H₄), 6.81-6.79 (m, 12 H, *meta*-C₆H₄), 3.78 (s, 18 H, C₆H₄CH₃), 2.34 (br.s, 6 H, CH₂), 0.93 (s, 3H, C_qCH₃) ppm.

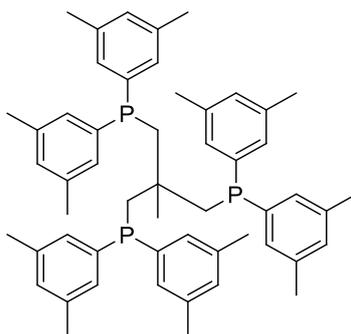
¹³C-NMR (151 MHz, [CDCl₃]): δ = 160.0 (s, *para*-C₆H₄), 134.5 (d, ²J_{PC} = 21.55 Hz, *ortho*-C₆H₄), 131.2 (d, ¹J_{PC} = 10.0 Hz, *ipso*-C₆H₅) 114.1 (d, ³J_{PC} = 8.2 Hz, *meta*-C₆H₄), 55.3 (s, OCH₃), 43.7 (m, ¹J_{PC} = 8.2 Hz, CH₂), 39.0 (q, ²J_{PC} = 13.1 Hz, C_q), 29.6 (q, ³J_{PC} = 9.1 Hz, C_qCH₃) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, [CDCl₃]): δ = -30.0 (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 495.86 (m), 535.30 (s), 798.11 (s), 1026.89 (s), 1091.31 (s), 1175.76 (s), 1241.84 (vs), 1282.32 (s), 1400.70 (w), 1457.72 (m), 1493.75 (s), 1588.53 (s), 2831.48 (w), 2921.31 (w), 2943.17 (w).

HR-MS (ESI) $C_{47}H_{51}O_6P_3$ [M (804.2898) + 3·O (3·15.9949) + H⁺ (1.0078)] (Die Verbindung wurde während der Messung oxidiert): **m/z** = Ber.: 853.2823, Gef.: 853.28271.

6.5.5. Triphos-Xyl



Name: 1,1,1-Tris(bis(3,5-dimethylphenyl)phosphinomethyl)ethan

Abkürzung: Triphos-Xyl

Summenformel: $C_{53}H_{63}P_3$

Molare Masse: $792,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In einem Schlenkrohr wurde Kalium-*tert*-butanolat (208,7 mg, 1,9 mmol, 4,0 Äq.) und Bis(3,5-dimethylphenyl)phosphin (450,0 mg, 1,9 mmol, 4,0 Äq.) vorgelegt und anschließend mit DMSO (10 mL) unter schnellem Rühren versetzt. Die Lösung wurde anschließend für 30 min gerührt, um die Bildung des Kaliumdi(3,5-dimethylphenyl)phosphids zu vervollständigen. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (81,0 mg, 0,5 mmol, 1,0 Äq.) in DMSO (5 mL) über 5 min langsam hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung entfärbte und sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Reaktion wurde anschließend durch Hinzufügen von entgastem Wasser (15 mL) abgebrochen und die entstehende Suspension für 30 min bei 0 °C im Eisbad bis zur vollständigen Fällung des Produktes gerührt. Im Anschluss wurde die Wasser/DMSO Phase mittels Spritze entfernt und einmal mit Diethylether (15 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit dem Feststoff vereint und im Hochvakuum vollständig eingeeengt. Der zurückbleibende Feststoff wurde zweimal mit siedendem Ethanol (10 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde der farblose

Feststoff in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und über eine mit basischem Aluminiumoxid beladene Schutzgassäule filtriert. Die organische Phase wurde im Hochvakuum vollständig eingengt. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff erhalten (317,2 mg, 0,4 mmol, 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): δ = 7.01 (s, 12 H, *ortho*- C_6H_3), 6.86 (s, 6 H, *para*- C_6H_3), 2.44 (br. s, 6 H, CH_2), 2.24 (s, 36 H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_3$), 0.94 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3$) ppm.

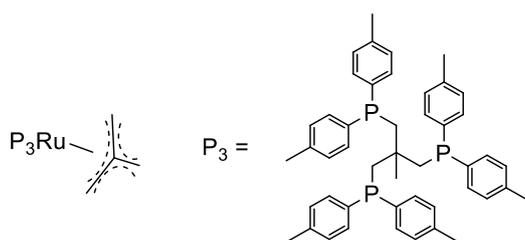
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): δ = 139.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 10.7 Hz, *ipso*- C_6H_3), 137.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.2 Hz, *meta*- C_6H_3), 130.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 20.1 Hz, *ortho*- C_6H_3), 130.3 (s, *para*- C_6H_3), 42.1 (bs, CH_2), 38.9 (s, $\text{C}_q\text{-CH}_3$), 29.5 (s, $\text{C}_q\text{-CH}_3$), 21.4 (s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (242 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): δ = -26.3 (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 407.40 (w), 458.16 (w), 490.55 (m), 525.27 (w), 565.82 (m), 698.05 (vs), 756.30 (w), 849.80 (s), 993.17 (w), 1031.89 (w), 1092.40 (w), 1125.23 (w), 1258.54 (w), 1371.02 (m), 1412.37 (w), 1457.75 (w), 1580.22 (w), 1598.21 (m), 2855.29 (w), 2884.53 (w), 2914.44 (w), 3018.31 (w).

HR-MS (ESI) $\text{C}_{53}\text{H}_{63}\text{P}_3$ [M (792.4143) + 3·O (3·15.9949) + H^+ (1.0078)] (Die Verbindung wurde während der Messung oxidiert): m/z = Ber.: 841.4068, Gef.: 841.40339.

6.5.6. [Ru(Triphos-Tol)(TMM)]



Name: [1,1,1-Tris(bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl)ethan]-(trimethylenmethan)ruthenium(II)

Abkürzung: Ru(Triphos-Tol)TMM

Summenformel: C₅₁H₅₇P₃Ru

Molare Masse: 863,99 g·mol⁻¹

In einem Schlenkrohr wurden Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) (159,7 mg, 0,5 mmol) und 1,1,1-Tris(di(4-methylphenyl)phosphinomethyl)ethan (354,4 mg, 0,5 mmol) in Toluol (10 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei 115 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die übrige organische Phase wurde mit Pentan (15 mL) versetzt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Die organische Phase wurde mit einer Spritze entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Das Produkt wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum als gelber Feststoff erhalten (362,9 mg, 0,4 mmol, 84 %).

¹H-NMR (600 MHz, [CDCl₃]): δ = 6.91 (m, 12 H, *meta*-C₆H₄), 6.72 (m, 12 H, *ortho*-C₆H₄), 2.23 (s, 18 H, C₆H₄-CH₃), 2.16 (br. s, 6 H, H₃CC(CH₂)₃), 1.57 (s, 6 H, TMM-CH₂), 1.35 (s, 3 H, H₃CC(CH₂)₃) ppm.

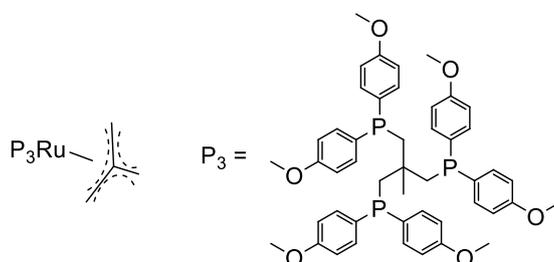
¹³C-NMR (151 MHz, [CDCl₃]): δ = 139.4-139.1 (m, *ipso*-C₆H₄), 137.1 (s, *para*-C₆H₄), 132.4 (s, *meta*-C₆H₄), 128.1 (s, *ortho*-C₆H₄), 106.4 (s, TMM-C_q), 43.1 (br. s, TMM-CH₂), 39.3 (s, H₃CC(CH₂)₃), 38.6 (s, H₃CC(CH₂)₃), 36.3 (bs, H₃CC(CH₂)₃), 21.2 (s, C₆H₄CH₃) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, [CDCl₃]): δ = 33.3 (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 416.80 (m), 463.02 (s), 501.21 (m), 520.53 (vs), 613.61 (m), 802.25 (s), 831.15 (w), 873.24 (w), 1082.52 (m), 1106.03 (w), 1134.47 (w), 1184.38 (w), 1269.13 (w), 1306.60 (w), 1366.56 (w), 1393.15 (w), 1446.79 (w), 1494.72 (w), 1596.96 (w); 2862.47 (w), 2902.31 (w), 2956.82 (w), 3019.09 (w).

HR-MS (ESI) $C_{51}H_{57}P_3Ru$ [M (864.2717) + H^+ (1.0078)]: m/z = Ber.: 865.2795, Gef.: 865.2785.

6.5.7. [Ru(Triphos-An)(TMM)]



Name: [1,1,1-Tris(bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl)ethan]-(trimethylenmethan)ruthenium(II)

Abkürzung: Ru(Triphos-An)TMM

Summenformel: $C_{51}H_{57}O_6P_3Ru$

Molare Masse: 960,00 $g \cdot mol^{-1}$

In einem Schlenkrohr wurden Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) (127,8 mg, 0,4 mmol) und 1,1,1-Tris(bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl)ethan (321,9 mg, 0,4 mmol) in Toluol (10 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde unter starkem Rühren für 16 h auf 115 °C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die organische Phase wurde mit Pentan (15 mL) versetzt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Die organische Phase wurde mit einer Spritze entfernt und verworfen. Anschließend wurde der Feststoff mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Das Produkt wurde nach der Trocknung im Hochvakuum als leicht gelber Feststoff erhalten (192,2 mg, 0,3 mmol, 68 %).

1H -NMR (600 MHz, $[CDCl_3]$): δ = 7.00-6.94 (m, 12 H, *meta*- C_6H_4), 6.51-6.45 (m, 12 H, *ortho*- C_6H_4), 3.70 (s, 18 H, O- $\underline{C}H_3$), 2.13 (br. s, 6 H, $H_3CC(\underline{C}H_2)_3$), 1.57 (s, 6 H, TMM- $\underline{C}H_2$), 1.33 (s, 3 H, $\underline{H}_3CC(\underline{C}H_2)_3$) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, $[CDCl_3]$): δ = 159.0 (s, *para*- \underline{C}_6H_4), 133.8 (s, *meta*- \underline{C}_6H_4), 128.4 (s, *ipso*- \underline{C}_6H_4), 112.8 (s, *ortho*- \underline{C}_6H_4), 106.4 (s, TMM- \underline{C}_q), 55.2 (s, O $\underline{C}H_3$), 42.4 (m, TMM- $\underline{C}H_2$), 39.2 (m, $H_3\underline{C}C(\underline{C}H_2)_3$), 38.4 (m, $H_3\underline{C}\underline{C}(\underline{C}H_2)_3$), 36.1 (m, $H_3\underline{C}C(\underline{C}H_2)_3$) ppm.

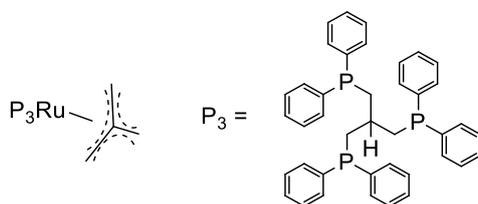
^{31}P -NMR (163 MHz, $[CDCl_3]$): δ = 31.9 (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 459.28 (w), 497.18 (m), 533.36 (s), 620.17 (w), 726.26 (w), 795.57 (s), 818.64 (s), 884.23 (w), 1027.55 (s), 1085.36 (s), 1176.80 (s), 1243.35 (vs), 1284.13 (m), 1457.01 (w), 1495.56 (s), 1568.65 (w), 1591.66 (m), 2832.63 (w).

MS-APCI (80 V): $[M+H^+] = 961.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

HR-MS (ESI) $C_{51}H_{57}O_6P_3Ru$ $[M (960.2411) + H^+ (1.0078)]$: $m/z = \text{Ber.: } 961.2489$,
Gef.: 961.24817.

6.5.8. [Ru(H-Triphos)](TMM)]



Name: [1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]-(trimethylenmethan)ruthenium(II)

Abkürzung: Ru(H-Triphos)TMM

Summenformel: $C_{44}H_{43}P_3Ru$

Molare Masse: $765,80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In einem Schlenkrohr wurden Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) (106,1 mg, 0,3 mmol) und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (200,0 mg, 0,3 mmol) in Toluol (10 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 h unter starkem Rühren auf 115 °C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Komplexes fiel das Produkt erkennbar an einer Trübung der Reaktionslösung bereits während der Synthese aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde der Suspension Pentan (15 mL) hinzugefügt. Die überstehende organische Phase wurde abgehoben und der Feststoff mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Das Produkt wurde nach der Trocknung im Hochvakuum als gelber Feststoff erhalten (227,4 mg, 0,3 mmol, 90 %).

1H -NMR (600 MHz, $[CDCl_3]$): $\delta = 7.08\text{-}7.05$ (m, 18 H, C_6H_5), $6.94\text{-}6.92$ (m, 12 H, C_6H_5), $3.51\text{-}3.38$ (1 H, $\underline{HC}(\underline{CH}_2)_3$), 2.44 (br. s, 6 H, $\underline{HC}(\underline{CH}_2)_3$), 1.64 (s, 6 H, $\underline{TMM-CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 142.0$ (s, *ipso*- C_6H_5), 132.5 (s, *para*- C_6H_5), 127.6 (s, *meta/ortho*- C_6H_5), 127.5 (s, *meta/ortho*- C_6H_5), 106.3 (s, TMM- C_q), 43.6 (m, TMM- CH_2), 31.5 (s, $\text{HC}(\text{CH}_2)_3$), 28.7 (s, $\text{HC}(\text{CH}_2)_3$) ppm.

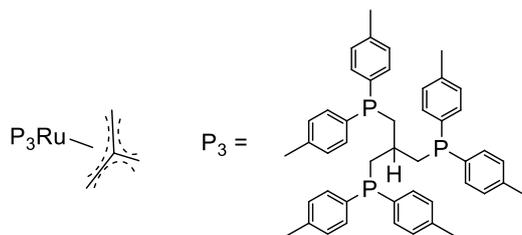
$^{31}\text{P-NMR}$ (163 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 27.0$ (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 418.40 (s), 456.64 (m), 482.42 (vs), 603.41 (m), 691.27 (vs), 734.96 (m), 828.74 (w), 1083.71 (w), 1429.12, 3045.85 (w).

MS-APCI (80 V): $[\text{M}+\text{H}^+] = 767.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

HR-MS (ESI) $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{P}_3\text{Ru}$ [M (766.1621) + H^+ (1.0078)]: $\text{m/z} = \text{Ber.}: 767.1699$, Gef.: 767.16919.

6.5.9. [Ru(H-Triphos-Tol)(TMM)]



Name: [1,1,1-tris(bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl)methan]-(trimethylenmethan)ruthenium(II)

Abkürzung: Ru(H-Triphos-Tol)TMM

Summenformel: $\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{P}_3\text{Ru}$

Molare Masse: $849,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In einem Schlenkrohr wurden Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) (176,0 mg, 0,6 mmol) und 1,1,1-Tris(bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl)methan (382,1 mg, 0,6 mmol) in Toluol (15 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 h unter starkem Rühren auf 115°C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum vollständig entfernt. Das zurückbleibende dunkelbraune Produkt wurde in wenig Toluol in der Siedehitze aufgenommen und im Ölbad zur Kristallisation langsam abgekühlt. Nach 48 Stunden wurde die überstehende organische Phase vorsichtig abgehoben. Das Produkt wurde nach der Trocknung im Hochvakuum als hellgelbe kristalline Nadeln (76,5 mg, 0,1 mmol, 17 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): δ = 6.94 (m, 12 H, C_6H_5 , *ortho*- C_6H_5), 6.74-6.72 (m, 12 H, *meta*- C_6H_5), 3.45-3.32 (m, 1 H, $\text{HC}(\text{CH}_2)_3$), 2.39 (br. s, 6 H, $\text{HC}(\text{CH}_2)_3$), 2.37, 2.24 (s, 18 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 1.58 (br. s, 6 H, TMM- CH_2) ppm.

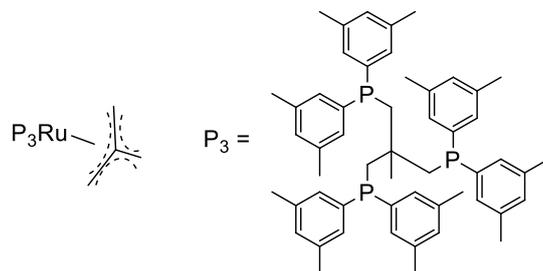
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): δ = 139.4-139.2 (m, *ipso*- C_6H_5), 137.1 (s, *para*- C_6H_5), 132.4 (s, *ortho*- C_6H_5), 128.1 (s, *meta*- C_6H_5), 106.2 (s, TMM- C_q), 42.9 (br. s, TMM- CH_2), 31.7 (s, $\text{HC}(\text{CH}_2)_3$), 28.9 (s, $\text{HC}(\text{CH}_2)_3$), 21.3 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): δ = 25.4 (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 494.84 (s), 511.37 (s), 618.30 (w), 711.26 (w), 799.21 (vs), 1018.43 (w), 1091.38 (m), 1184.30 (w), 1394.56 (w), 1494.05 (m), 2916.52 (w).

HR-MS (ESI) $\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{P}_3\text{Ru}$ [M (850.2560) + H^+ (1.0078)]: m/z = Ber.: 851.2638, Gef.: 851.26312.

6.5.10. [Ru(Triphos-Xyl)TMM]



Name: [1,1,1-Tris(bis(3,5-dimethylphenyl)phosphinomethyl)ethan]-(trimethylenmethan)ruthenium(II)

Abkürzung: Ru(Triphos-Xyl)TMM

Summenformel: $\text{C}_{57}\text{H}_{69}\text{P}_3\text{Ru}$

Molare Masse: $948,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In einem Schlenkrohr wurden 1,1,1-Tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphinomethyl)ethan (298,7 mg, 0,4 mmol, 1,0 Äq.) und Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) (120,4 mg, 0,4 mmol, 1,0 Äq.) vorgelegt und in Toluol (10 mL) gelöst. Die Reaktion wurde für 16 h auf 115 °C unter starkem Rühren erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung abgekühlt und mit Pentan (10 mL) versetzt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde abdekantiert und verworfen. Die überstehende organische Phase wurde im Hochvakuum vollständig eingengt, wobei ein brauner

Feststoff zurückblieb. Anschließend wurde der Feststoff mit Heptan (2 mL) in der Siedehitze gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten (315,9 mg, 0,3 mmol, 88 %).

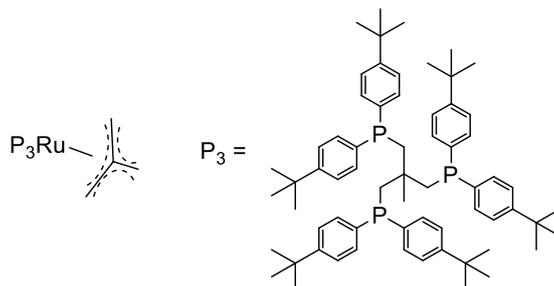
¹H-NMR (600 MHz, [CDCl₃]): δ = 6.66-6.64 (m, 18 H, C₆H₃), 2.21 (s, 6 H, H₃CC(CH₂)₃), 1.96 (s, 36 H, C₆H₃CH₃), 1.68 (s, 6 H, TMM-CH₂), 1.44 (s, 3 H, H₃CC(CH₂)₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, [CDCl₃]): δ = 142.1 (bs, *ipso*-C₆H₄), 136.3 (s, *para*-C₆H₄), 130.0 (s, *ortho*-C₆H₄), 129.3 (s, *meta*-C₆H₄), 106.6 (s, TMM-C_qCH₂), 43.2 (s, TMM-CH₂), 39.6 (s, H₃CC(CH₂)₃), 38.0 (s, H₃CC(CH₂)₃) 35.3 (s, H₃CC(CH₂)₃), 21.4 (s, C₆H₄-CH₃) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, [CDCl₃]): δ = 32.1 (s) ppm.

FTIR (ATR-IR) $\tilde{\nu}$: 410.42 (s), 425.55 (w), 443.05 (s), 479.79 (w), 499.05 (w), 519.09 (w), 529.53 (w), 542.64 (w), 563.50 (vs), 695.32 (vs), 726.51 (m), 735.01 (m), 750.06 (m), 772.54 (w), 837.36 (vs), 876.79 (m), 898.03 (w), 941.56 (w), 994.55 (w), 1036.91 (w), 1087.75 (w), 1117.75 (m), 1215.43 (w), 1268.42 (w), 1373.07 (m), 1411.42 (m), 1448.14 (m), 1581.14 (m), 1598.42 (m), 2855.34 (w), 2913.84 (m), 2986.67 (w), 3045.39 (w).

HR-MS (ESI) C₅₇H₆₉P₃Ru [M (948.3656) + H⁺ (1.0078)]: **m/z** = Ber.: 949.3734, Gef.: 949.3726.

6.5.11. [Ru(Triphos-^tBuPh)TMM]

- Name:** [1,1,1-Tris(bis(4-*tert*-butylphenyl)phosphinomethyl)ethan]-
(trimethylenmethan)ruthenium(II)
- Abkürzung:** Ru(Triphos-^tBuPh)TMM
- Summenformel:** C₆₉H₉₃P₃Ru
- Molare Masse:** 1116,47 g·mol⁻¹

In einem Schlenkrohr wurden 1,1,1-Tris(4-*tert*-butylphenyl)phosphinomethyl)ethan (313,7 mg, 0,3 mmol) und Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) (105,4 mg, 0,3 mmol) in Toluol gelöst und für 16 h unter starkem Rühren auf 115 °C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig im Hochvakuum entfernt. Anschließend wurde der zurückbleibende Feststoff in Dichlormethan (3 mL) aufgenommen und das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum wieder entfernt, um Spuren von Toluol zu entfernen. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Solvens abdekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten (122,8 mg, 1,1 mmol, 33 %).

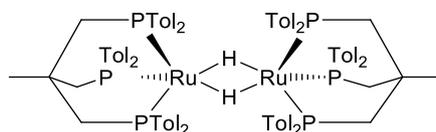
¹H-NMR (600 MHz, [d₈-Toluol]): δ = 7.26 (br. s, 12 H, *meta*-C₆H₄), 6.92-6.91 (m, 12 H, *ortho*-C₆H₄), 2.32 (s, 6 H, TMM-CH₂), 2.24 (s, 6 H, H₃CC(CH₂)₃), 1.22 (s, 3 H, H₃CC(CH₂)₃) 1.15 (s, 54 H, C₆H₄C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, [d₈-Toluol]): δ = 150.3 (s, *para*-C₆H₄), 139.8-139.6 (m, *ipso*-C₆H₄), 132.9 (s, *meta*-C₆H₄), 124.6 (s, *ortho*-C₆H₄), 107.4 (s, TMM-C_qCH₂), 44.4-44.2 (m, H₃CC(CH₂-P)₃), 39.3 (s, H₃CC(CH₂-P)₃), 38.5 (s, H₃CC(CH₂)₃), 36.2 (s, TMM-CH₂), 34.5 (s, C₆H₄C(CH₃)₃), 31.4 (s, C₆H₄C(CH₃)₃) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, [d₈-Toluol]): δ = 31.5 (s) ppm.

HR-MS (ESI) $C_{69}H_{93}P_3Ru$ [M (1116.5534) + H^+ (1.0078)]: m/z = Ber.: 1117.5612, Gef.: 1117.56006.

6.5.12. [Ru(Triphos-Tol)]-Dimer



Name:	N.N.
Abkürzung:	[Ru(Triphos-Tol)]-Dimer
Summenformel:	$C_{94}H_{104}P_6Ru_2$
Molare Masse:	$1621,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In einem Glaseinsatz wurde [Ru(Triphos-Tol)TMM] (30,0 mg, 0,04 mmol) und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (8,0 mg, 0,04 mmol, 1,0 Äq.) mit einem Magnetrührstab vorgelegt. Der Autoklav wurde verschlossen und mehrfach an der Hochvakuumpumpe evakuiert und mit Argon gespült. Anschließend wurde THF (2 mL) im Schutzgasgegenstrom in den Autoklaven mit einer Spritze überführt. Der Autoklav wurde mit 50 bar H_2 beaufschlagt und anschließend in einen Aluminiumkonus auf einer Magnetrührplatte mit elektrischer Heizung platziert. Die Reaktionslösung wurde mit diesem Aufbau für 24 h unter ständigem Rühren auf $140 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Heiz- und Rührfunktion deaktiviert, sodass der Autoklav langsam abgekühlte. Die enthaltene Lösung wurde im Schutzgasgegenstrom entnommen und in einem Schlenkrohr vollständig eingengt. Der zurückbleibende hellrote Feststoff wurde in Ethanol gelöst und in einem Glaseinsatz in ein Schlenkrohr überführt. Um den Glaseinsatz herum wurde vorsichtig Pentan (5 mL) zur langsamen Diffusion hinzugefügt und das Schlenkrohr verschlossen. Nach 2 Wochen befanden sich hellrote, klare Kristalle in dem Glaseinsatz, die sich zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse eigneten.

Anmerkung:

Die bisherigen Ergebnisse und Beobachtungen sprachen dafür, dass es sich bei dem Ruthenium-Dimer um eine dihydridverbrückte Verbindung handeln muss, in der die beiden Rutheniumzentren jeweils die Oxidationsstufe +I besitzen. Jüngste Ergebnisse lieferten Hinweise darauf, dass es sich auch um ein trihydridverbrücktes Dimer handeln könnte, in welchem ein weiteres Gegenion vorhanden ist. Damit nähmen beide Rutheniumzentren

die Oxidationsstufe +II ein. Bis zur Veröffentlichung dieser Arbeit konnte nicht abschließend geklärt werden, ob der Rutheniumkomplex ein Ru(I) oder Ru(II)-Dimer oder eine Mischung aus beiden Dimeren bildet.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 7.06$ (s, 24 H, C_6H_4), 6.51-6.50 (m, 24 H, C_6H_4), 2.22 (s, 36 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.17 (br. s, 12 H, CCH_2P), 1.47 (br. s, 6 H, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3$), -9.04 (br. s, 2 H, $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 138.8$ (s, *ipso*- C_6H_4), 135.8 (s, *para*- C_6H_4), 132.6 (s, *meta*- C_6H_4), 128.5 (s, *ortho*- C_6H_4), 39.3 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3$), 38.3 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3$), 35.8 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_3$), 21.3 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 42.0$ (s) ppm.

6.6. Verknüpfung der Experimente mit dem Laborjournal

Tabelle	Seite	Eintrag	Laborjournal-Nr.
Tabelle 4	38	1	MME-549-01
		2	MME-549-01
Tabelle 5	46	1	MME-459-01
		2	MME-391-01
Tabelle 7	65	1	MME-379-01
		2	MME-379-03
		3	MME-379-02
		4	MME-379-05
Tabelle 8	77	1	MME-667-01
		2	MME-667-02
		3	MME-667-03
		4	MME-664-04
Tabelle 9	81	1	MME-VZE-005-01
		2	MME-VZE-006
		3	MME-VZE-004
Tabelle 10	86	1	
		2	MME-535-01
		3	MME-633-01
		4	DOM-217
		5	MME-633-02b
		6	DOM-218
		7	MME-633-03
		8	MME-633-04
		9	MME-530
		10	MME-560
Tabelle 11	95	1	MME-VZE-039
		2	MME-VZE-042
		3	MME-VZE-040
		4	MME-VZE-043
		5	MME-VZE-047
		6	MME-VZE-044
Tabelle 12	102	1	MME-680-02
		2	MME-680-01
		3	MME-681-01
		4	MME-681-02
		5	MME-681-03
		6	JKL-SW-1109
		7	JKL-SW-1110
Tabelle 13	106	1	SW-1127
		2	SW-1144
		3	SW-1161
		4	SW-1143
		5	SW-1145
Schema	Seite		Laborjournal-Nr.
Schema 13	40		MME-685-01
Schema 16	49		MME-MRA-21

Schema 18	54	MME-567-01
Schema 20	60	MME-586-01
Schema 21	62	MME-586-01
		MME-594
		MME-612
Schema 25	82	MME-589-01
Schema 28	92	MME-603-01
Schema 30	96	MME-687
Abbildung	Seite	Laborjournal-Nr.
Abbildung 16	43	MME-459-01
Abbildung 17	44	MME-459-01
Abbildung 18	45	MME-391-01
Abbildung 20	50	MME-MRA-063-04
Abbildung 23	56	MME-567-01
		MME-594-01
		MME-612-01
Abbildung 25	67	MME-MRA-012-03
		MME-MRA-012-02
		MME-MRA-009-02
		MME-MRA-012-01b
		MME-MRA-013-03
		MME-MRA-013-02
		MME-MRA-0010-02
		MME-MRA-013-01b
		MME-475-01
		MME-488-02
		MME-488-03
		MME-488-04
		MME-499-01
		MME-499-02
		MME-499-03
		MME-499-04
Abbildung 27	70	MME-664-01
		MME-664-04
Abbildung 28	72	MME-689-01
		MME-664-04
Abbildung 29	73	JKL-SW-1186
		JKL-SW-1187
		JKL-SW-1195
Abbildung 30	75	MRA-003-05
		MRA-003-04b
		MRA-003-03b
		MRA-003-02
		MRA-003-01
		MRA-008-01
		MRA-008-02b
		MRA-008-03
		MRA-008-04
		MRA-008-05
		MME-484-05

		MME-484-04
		MME-484-03
		MME-484-02
		MME-484-01
		MME-497-01
		MME-497-02
		MME-677-02
		MME-497-04
Abbildung 33	84	MME-497-05
		MME-670-01
		MME-670-02
		MME-670-04
		MME-633-04
Abbildung 37	90	MME-530
Abbildung 38	98	MME-627

7. Literatur

- [1] D. J. C. Constable, P. J. Dunn, J. D. Hayler, G. R. Humphrey, J. L. Leazer, R. J. Linderman, K. Lorenz, J. Manley, B. A. Pearlman, A. Wells, A. Zaks, T. Y. Zhang, *Green Chem.* **2007**, *9*, 411-420.
- [2] J. S. Carey, D. Laffan, C. Thomson, M. T. Williams, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2337-2347.
- [3] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, K.-O. Hinrichsen, R. Palkovits, *Technische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2013**.
- [4] A. M. Smith, R. Whyman, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5477-5510.
- [5] P. A. Dub, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718-1741.
- [6] R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 21-52.
- [7] S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 289-302.
- [8] A. Pascariu, S. Iliescu, A. Popa, G. Ilia, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3982-4000.
- [9] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [10] R. A. Grey, G. P. Pez, A. Wallo, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7536-7542.
- [11] G. P. Pez, R. A. Grey, J. Corsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7528-7535.
- [12] H. T. Teunissen, *Chem. Commun.* **1998**, 1367-1368.
- [13] H. T. Teunissen, C. J. Elsevier, *Chem. Commun.* **1997**, 667-668.
- [14] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841.
- [15] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 1113-1115.
- [16] E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, L. J. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16756-16758.
- [17] E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 11702-11705.
- [18] E. Fogler, E. Balaraman, Y. Ben-David, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2011**, *30*, 3826-3833.
- [19] E. Balaraman, E. Fogler, D. Milstein, *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 1111-1113.
- [20] L. A. Saudan, C. M. Saudan, C. Debieux, P. Wyss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7473-7476.
- [21] W. Li, J. H. Xie, M. L. Yuan, Q. L. Zhou, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4081-4085.
- [22] A. A. Danopoulos, A. R. Wills, P. G. Edwards, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2413-2418.
- [23] M. Bertoli, A. Choualeb, D. G. Gusev, A. J. Lough, Q. Major, B. Moore, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8941-8949.
- [24] M. Bertoli, A. Choualeb, A. J. Lough, B. Moore, D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2011**, *30*, 3479-3482.
- [25] D. Spasyuk, S. Smith, D. G. Gusev, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 2538-2542.
- [26] W. W. O, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8240-8242.
- [27] W. W. N. O, R. H. Morris, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 32-40.
- [28] F. A. Westerhaus, B. Wendt, A. Dumrath, G. Wienhöfer, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1001-1005.
- [29] T. Zell, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 4685-4689.
- [30] S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N. T. Fairweather, M. S. Gibson, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7869-7872.
- [31] P. Dupau, M. L. Tran Do, S. Gaillard, J. L. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 13004-13006.

- [32] S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 8722-8726.
- [33] R. Wilczynski, W. A. Fordyce, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2066-2068.
- [34] C. Sorato, Dissertation, ETH Zürich, Diss. ETH Nr. 8775, Zürich, **1989**.
- [35] L. F. Rhodes, C. Sorato, L. M. Venanzi, F. Bachechi, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 604-610.
- [36] A. A. Nunez Magro, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 3154-3156.
- [37] J. Coetzee, D. L. Dodds, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, A. M. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11039-11050.
- [38] F. M. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 5510-5514.
- [39] F. M. Geilen, B. Engendahl, M. Holscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14349-14358.
- [40] T. vom Stein, T. Weigand, C. Merckens, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chemcatchem* **2013**, *5*, 439-441.
- [41] S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 7499-7502.
- [42] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. v. Stein, U. Englert, M. Holscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chemical Science* **2015**, *6*, 693-704.
- [43] P. Haynes, L. H. Slauch, J. F. Kohnle, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 365-368.
- [44] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8851-8852.
- [45] K. Beydoun, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9554-9557.
- [46] Y. Li, I. Sorribes, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12156-12160.
- [47] K. Beydoun, G. Ghattas, K. Thenert, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 11010-11014.
- [48] T. vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Holscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13217-13225.
- [49] T. vom Stein, Dissertation, RWTH Aachen University, PHD.130314, Aachen, **2014**.
- [50] O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 21-27.
- [51] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237.
- [52] G. Huttner, J. Strittmatter, S. Sandhöfner, in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, **2003**, pp. 297-322.
- [53] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490-1494.
- [54] E. N. Tsvetkov, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, M. I. Kabachnik, *Synthesis* **1986**, *1986*, 198-208.
- [55] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 149-163.
- [56] J. S. Yu, I. P. Rothwell, *Chem. Commun.* **1992**, 632-633.
- [57] C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 273-279.
- [58] C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *92*, 1055-1056.
- [59] M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1462-1464.
- [60] S. Latour, J. D. Wuest, *Synthesis* **1987**, *1987*, 742-745.
- [61] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron-Asymmetr* **1991**, *2*, 569-592.
- [62] L. Soncksen, C. Gradert, J. Krahmer, C. Nather, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6576-6589.

- [63] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanolini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193-208.
- [64] B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 501-506.
- [65] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 45-58.
- [66] G. Reinhard, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 97-108.
- [67] T.-Y. Hsieh, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3499-3505.
- [68] R. Faissner, G. Huttner, E. Kaifer, P. Kircher, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2219-2238.
- [69] R. Faissner, G. Huttner, E. Kaifer, P. Rutsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1681-1693.
- [70] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 231-241.
- [71] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1279-1294.
- [72] K. Urtel, A. Frick, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kircher, P. Rutsch, E. Kaifer, A. Jacobi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 33-50.
- [73] B. Antelmann, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 433-441.
- [74] B. Antelmann, G. Huttner, J. Vogelgesang, O. Walter, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 139-148.
- [75] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B. C. Janssen, J. Vogelgesang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 407-420.
- [76] J. Vogelgesang, A. Frick, G. Huttner, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 949-971.
- [77] O. Walter, T. Klein, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 63-81.
- [78] M. Büchner, G. Huttner, U. Winterhalter, A. Frick, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1379-1392.
- [79] M. Sülü, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *293*, 70-79.
- [80] S. Mustafa, L. M. Venanzi, T. Gerfin, V. Gramlich, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 499-510.
- [81] C. Bianchini, P. Frediani, V. Sernau, *Organometallics* **1995**, *14*, 5458-5459.
- [82] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, S. Moneti, M. Moreno, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Catal.* **2003**, *213*, 47-62.
- [83] C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5961-5971.
- [84] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Organometallics* **2000**, *19*, 2433-2444.
- [85] P. Barbaro, C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, S. Moneti, R. Psaro, A. Scaffidi, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7065-7076.
- [86] E. Dulière, M. Devillers, J. Marchand-Brynaert, *Organometallics* **2003**, *22*, 804-811.
- [87] R. A. Findeis, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 99-110.
- [88] P. W. Miller, A. J. P. White, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1138-1145.
- [89] M. J. Hanton, S. Tin, B. J. Boardman, P. Miller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *346*, 70-78.
- [90] J. Lloret Fillol, A. Kruckenberg, P. Scherl, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14047-14062.
- [91] P. Scherl, A. Kruckenberg, S. Mader, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics* **2012**, *31*, 7024-7027.
- [92] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1837-1842.
- [93] J. Strittmatter, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2005**.
- [94] M. Meuresch, S. Westhues, W. Leitner, J. Klankermayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1392-1395.
- [95] J.-N. Li, L. Liu, Y. Fu, Q.-X. Guo, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4453-4462.

- [96] K. McNeill, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11244-11254.
- [97] G. Rodriguez, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 343-352.
- [98] B. Wrackmeyer, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, 628-628.
- [99] G. E. Herberich, T. P. Spaniol, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2471.
- [100] V. I. Bakhmutov, E. V. Bakhmutova, N. V. Belkova, C. Bianchini, L. M. Epstein, D. Masi, M. Peruzzini, E. S. Shubina, E. V. Vorontsov, F. Zanobini, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 479-489.
- [101] K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus, R. Fornika, H. Görls, M. Kessler, C. Krüger, W. Leitner, F. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 755-764.
- [102] I. Mellone, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, L. Gonsalvi, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2495-2501.
- [103] C. Bianchini, A. Meli, S. Moneti, W. Oberhauser, F. Vizza, V. Herrera, A. Fuentes, R. A. Sanchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7071-7080.
- [104] P. Barbaro, C. Bianchini, A. Meli, M. Moreno, F. Vizza, *Organometallics* **2002**, *21*, 1430-1437.
- [105] A. B. Chaplin, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 381-390.
- [106] L. Pauling, B. Kamb, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 3569-3571.
- [107] A. J. Johansson, E. Zuidema, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13487-13499.
- [108] N. Sieffert, R. Reocreux, P. Lorusso, D. J. Cole-Hamilton, M. Buhl, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4141-4155.
- [109] S. I. Hommeltoft, M. C. Baird, *Organometallics* **1986**, *5*, 190-195.
- [110] R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1948-1959.
- [111] W. O. Siegl, S. J. Lapporte, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 674-677.
- [112] S. I. Hommeltoft, A. D. Cameron, T. A. Shackleton, M. E. Fraser, S. Fortier, M. C. Baird, *Organometallics* **1986**, *5*, 1380-1388.
- [113] G. G. Johnston, S. I. Hommeltoft, M. C. Baird, *Organometallics* **1989**, *8*, 1904-1909.
- [114] S. Singh, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 255-260.
- [115] A. Phanopoulos, N. J. Brown, A. J. White, N. J. Long, P. W. Miller, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3742-3752.
- [116] E. Brunner, *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 269-273.
- [117] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.
- [118] Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, *447*, 982-985.
- [119] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7164-7183.
- [120] F. M. A. Geilen, Dissertation, RWTH Aachen University, PHD.280211, Aachen, **2011**.
- [121] B. Engendahl, Dissertation, RWTH Aachen University, PHD.0411, Aachen, **2010**.
- [122] K. L. Luska, J. Julis, E. Stavitski, D. N. Zakharov, A. Adams, W. Leitner, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4895-4905.
- [123] M. Bianchi, F. Piacenti, P. Frediani, U. Matteoli, C. Botteghi, S. Gladiali, E. Benedetti, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 107-111.
- [124] M. Bianchi, G. Menchi, F. Francalanci, F. Piacenti, U. Matteoli, P. Frediani, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 109-119.
- [125] W. G. Yang, Y. H. Hu, Z. G. Chen, X. M. Jiang, J. K. Wang, R. R. Wang, *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *314*, 180-184.
- [126] L. Rosi, M. Frediani, P. Frediani, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1314-1322.
- [127] H. Hugl, M. Nobis, in *Regulated Systems for Multiphase Catalysis, Vol. 23* (Eds.: W. Leitner, M. Hölscher), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 1-17.
- [128] R. V. Chaudhari, P. L. Mills, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 5337-5344.
- [129] D. Cantillo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3008-3013.
- [130] J. M. John, S. H. Bergens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 10377-10380.

- [131] M. Ito, T. Ootsuka, R. Watari, A. Shiibashi, A. Himizu, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4240-4242.
- [132] S. Das, B. Join, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2683-2685.
- [133] S. Das, D. Addis, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12186-12192.
- [134] S. Das, B. Wendt, K. Moller, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 1662-1666.
- [135] S. Park, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 640-653.
- [136] C. Cheng, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11304-11307.
- [137] Y. Watanabe, Y. Tsuji, H. Ige, Y. Ohsugi, T. Ohta, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3359-3363.
- [138] R. Grigg, T. R. B. Mitchell, S. Sutthivaiyakit, N. Tongpenyai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 611-612.
- [139] M. H. Hamid, C. L. Allen, G. W. Lamb, A. C. Maxwell, H. C. Maytum, A. J. Watson, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1766-1774.
- [140] S. Bahn, S. Imm, K. Mevius, L. Neubert, A. Tillack, J. M. Williams, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3590-3593.
- [141] M. Zhang, X. Fang, H. Neumann, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11384-11388.
- [142] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4277-4280.
- [143] G. Fort, A. McLean, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1902-1907.
- [144] 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.

Lebenslauf

Markus Meuresch

geboren am: 08.08.1985
Geburtsort: Frechen
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet

Wissenschaftliche Tätigkeiten

seit 01/2015 **Referent**
Profilbereich „Molecular Science and Engineering“ (RWTH Aachen)

seit 10/2011 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Promotion)**
Lehrstuhl für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH Aachen bei Prof. Dr. W. Leitner und Prof. Dr. Jürgen Klankermayer

- Thema der Doktorarbeit: „Maßgeschneiderte Ruthenium-Triphos Katalysatoren für die homogenkatalytische Hydrierung von Carbonsäurederivaten“

Ausbildung

10/2009–09/2011 **Masterstudium der Chemie**
Vertiefungsschwerpunkte: „Katalyse“ und „Bioaktive Verbindungen und synthetische Methoden“

10/2006–09/2009 **Bachelorstudium der Chemie**

10/2005–06/2006 **Wehrdienst**
3. Wachbataillon beim Bundesministerium der Verteidigung (3./WachBtlBMVg), Siegburg und Berlin

08/1996–07/2005 **Gutenberg-Gymnasium**
Bergheim/Erft