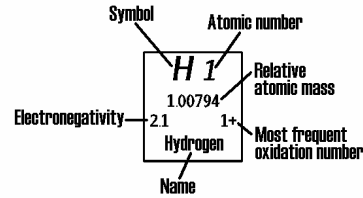


<b>4</b>	<b>Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen</b>	48
<b>4.1</b>	<b>Allgemeines</b>	49
4.1.1	Oxidationsstufen	49
4.1.2	Koordinative Sättigung, 18e <sup>-</sup> -Regel	49
4.1.3	Einteilung der Liganden	50
4.1.4	Bindungsmodelle	51
<b>4.2</b>	<b>Mechanismen metallorganischer Reaktionen</b>	52
4.2.1	Ligandenaustauschprozesse	52
4.2.2	Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung	53
4.2.3	Insertion / $\beta$ -Hydrideliminierung	54
	a) CO-Insertion	54
	b) Alken-Insertion	54
	c) Alkin-Insertion	54
4.2.4	Nucleophiler Angriff an koordinierten Liganden	55
	a) Carbonylkomplexe	55
	b) Acylkomplexe	55
	c) $\pi$ -Komplexe	55
4.2.5	Transmetallierung	57
<b>4.3</b>	<b>Synthetische Anwendungen</b>	57
4.3.1	Synthetische Anwendungen von Übergangsmetallhydriden	57
	1) Homogene katalytische Hydrierung	57
	2) Hydrometallierung	61
4.3.2	Synthetische Anwendungen von $\sigma$ -Komplexen	62
	a) C-M- $\sigma$ -Komplexe durch Transmetallierung von Carbanionen	62
	b) C-M- $\sigma$ -Komplexe durch Hydrometallierung	63
	c) $\sigma$ -Komplexe durch oxidative Addition / Transmetallierung	65
	d) $\sigma$ -Komplexe durch oxidative Addition / Insertion	68
4.3.3	Synthetische Anwendungen von Carbenkomplexen	70
4.3.4	Synthetische Anwendungen von Alken- und Dienkomplexen	72
4.3.5	Synthetische Anwendungen von $\pi$ -Allyl-Komplexen	74
	<b>Literatur zur Übergangskatalyse</b>	77

# Periodensystem der Elemente

1	1A											18	VIIIA					
1	<b>H 1</b> 1.00794 2.1 1+ Hydrogen											<b>He 2</b> 4.002602 - Helium						
2	<b>Li 3</b> 6.941 1.0 1+ Lithium	<b>Be 4</b> 9.012182 1.5 2+ Beryllium											<b>B 5</b> 10.811 2.0 3+ Boron	<b>C 6</b> 12.011 2.5 4+4- Carbon	<b>N 7</b> 14.00674 3.0 3+3- Nitrogen	<b>O 8</b> 15.9994 3.5 2- Oxygen	<b>F 9</b> 18.9984032 4.0 1- Fluorine	<b>Ne 10</b> 20.1797 - Neon
3	<b>Na 11</b> 22.989768 0.9 1+ Sodium	<b>Mg 12</b> 24.3050 1.2 2+ Magnesium	3 <b>IIIB</b>	4 <b>IVB</b>	5 <b>VB</b>	6 <b>VIB</b>	7 <b>VIIB</b>	8	9	10	11 <b>IB</b>	12 <b>IIB</b>	<b>Al 13</b> 26.981539 1.5 3+ Aluminium	<b>Si 14</b> 28.0855 1.8 4+ Silicon	<b>P 15</b> 30.973762 2.1 5+ Phosphorus	<b>S 16</b> 32.066 1.8 4+ Sulfur	<b>Cl 17</b> 35.4527 3.0 1- Chlorine	<b>Ar 18</b> 39.948 - Argon
4	<b>K 19</b> 39.0983 0.8 1+ Potassium	<b>Ca 20</b> 40.078 1.0 2+ Calcium	<b>Sc 21</b> 44.955910 1.3 3+ Scandium	<b>Ti 22</b> 47.88 1.5 4+ Titanium	<b>V 23</b> 50.9415 1.6 5+ Vanadium	<b>Cr 24</b> 51.9961 1.6 3+ Chromium	<b>Mn 25</b> 54.93805 1.5 2+ Manganese	<b>Fe 26</b> 55.847 1.8 3+ Iron	<b>Co 27</b> 58.9332 1.8 2+ Cobalt	<b>Ni 28</b> 58.6934 1.8 2+ Nickel	<b>Cu 29</b> 63.546 1.9 2+ Copper	<b>Zn 30</b> 65.39 1.6 2+ Zinc	<b>Ga 31</b> 69.723 1.6 3+ Gallium	<b>Ge 32</b> 72.61 1.6 4+ Germanium	<b>As 33</b> 74.92159 2.0 3+3- Arsenic	<b>Se 34</b> 78.96 2.4 4+ Selenium	<b>Br 35</b> 79.904 2.8 1- Bromine	<b>Kr 36</b> 83.80 - Krypton
5	<b>Rb 37</b> 85.4678 0.8 1+ Rubidium	<b>Sr 38</b> 87.62 1.0 2+ Strontium	<b>Y 39</b> 88.90585 1.3 3+ Yttrium	<b>Zr 40</b> 91.224 1.4 4+ Zirconium	<b>Nb 41</b> 92.90638 1.6 5+ Niobium	<b>Mo 42</b> 95.94 1.8 6+ Molybdenum	<b>Tc 43</b> 98.9063 1.9 7+ Technetium	<b>Ru 44</b> 101.57 2.2 3+4+ Ruthenium	<b>Rh 45</b> 102.9055 2.2 3+ Rhodium	<b>Pd 46</b> 106.42 2.2 2+ Palladium	<b>Ag 47</b> 107.8682 1.9 1+ Silver	<b>Cd 48</b> 112.411 1.7 2+ Cadmium	<b>In 49</b> 114.82 1.7 3+ Indium	<b>Sn 50</b> 118.71 1.8 4+ Tin	<b>Sb 51</b> 121.757 1.9 3+3- Antimony	<b>Te 52</b> 127.60 2.1 4+ Tellurium	<b>I 53</b> 126.90447 2.5 1- Iodine	<b>Xe 54</b> 131.29 - Xenon
6	<b>Cs 55</b> 132.90543 0.7 1+ Cesium	<b>Ba 56</b> 137.327 0.9 2+ Barium	<b>La 57</b> 138.9055 1.1 3+ Lanthanum	<b>Hf 72</b> 178.49 1.3 4+ Hafnium	<b>Ta 73</b> 180.9479 1.5 5+ Tantalum	<b>W 74</b> 183.85 1.7 6+ Tungsten	<b>Re 75</b> 186.207 1.9 7+ Rhenium	<b>Os 76</b> 190.2 2.2 4+ Osmium	<b>Ir 77</b> 192.22 2.2 4+ Iridium	<b>Pt 78</b> 195.08 2.2 4+ Platinum	<b>Au 79</b> 196.96654 2.4 3+ Gold	<b>Hg 80</b> 200.59 1.9 2+ Mercury	<b>Tl 81</b> 204.3833 1.8 1+ Thallium	<b>Pb 82</b> 207.2 1.8 2+ Lead	<b>Bi 83</b> 208.98037 1.9 3+ Bismuth	<b>Po 84</b> 208.9824 2.0 2+ Polonium	<b>At 85</b> 209.9871 2.2 1- Astatine	<b>Rn 86</b> 222.0176 - Radon
7	<b>Fr 87</b> 223.0197 0.7 1+ Francium	<b>Ra 88</b> 226.0254 0.9 2+ Radium	<b>Ac 89</b> 227.0278 1.1 3+ Actinium	<b>Rf 104</b> 261.11 - Rutherfordium	<b>Db 105</b> 262.11 - Dubnium	<b>Sg 106</b> 263.12 - Seaborgium	<b>Bh 107</b> 262.12 - Bohrium	<b>Hs 108</b> 264 - Hassium	<b>Mt 109</b> 266.1378 - Meitnerium	<b>Uun 110</b> 269 - Ununnilium	<b>Uuu 111</b> 272 - Unununium	<b>Uu 112</b> 277 - Ununbium		<b>Uuq 114</b> 289 - Ununquadium		<b>Uuh 116</b> 289 - Ununhexium		<b>Uuo 118</b> 293 - Ununoctium



## 4. Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen

6	<b>Ce 58</b> 140.115 1.1 3+ Cerium	<b>Pr 59</b> 140.90765 1.1 3+ Praseodymium	<b>Nd 60</b> 144.24 1.1 3+ Neodymium	<b>Pm 61</b> 144.9127 1.1 3+ Promethium	<b>Sm 62</b> 150.36 1.2 3+ Samarium	<b>Eu 63</b> 151.965 1.2 3+ Europium	<b>Gd 64</b> 157.25 1.2 3+ Gadolinium	<b>Tb 65</b> 168.92534 1.2 3+ Terbium	<b>Dy 66</b> 162.50 1.2 3+ Dysprosium	<b>Ho 67</b> 164.93032 1.2 3+ Holmium	<b>Er 68</b> 167.26 1.2 3+ Erbium	<b>Tm 69</b> 168.93421 1.1 3+ Thulium	<b>Yb 70</b> 173.04 1.1 3+ Ytterbium	<b>Lu 71</b> 174.967 1.2 3+ Lutetium
7	<b>Th 90</b> 232.0381 1.3 4+ Thorium	<b>Pa 91</b> 231.03588 1.5 5+ Protactinium	<b>U 92</b> 238.0289 1.4 6+ Uranium	<b>Np 93</b> 237.042 1.3 5+ Neptunium	<b>Pu 94</b> 244.0642 1.3 4+ Plutonium	<b>Am 95</b> 243.0614 1.3 3+ Americium	<b>Cm 96</b> 247 1.3 3+ Curium	<b>Bk 97</b> 247.0703 1.3 3+ Berkelium	<b>Cf 98</b> 251.0796 1.3 3+ Californium	<b>Es 99</b> 252.03 1.3 - Einsteinium	<b>Fm 100</b> 257.0951 1.3 - Fermium	<b>Md 101</b> 258.01 1.3 - Mendelevium	<b>No 102</b> 259.1009 1.3 - Nobelium	<b>Lr 103</b> 260.1053 - Lawrencium

frühe Übergangsmetalle  
hauptsächlich stöchiometrisch → Carbonylreaktionen  
katalytische Prozesse → Sharpless-Oxidierung  
Lewis-Säure-Katalyse

späte Übergangsmetalle  
hauptsächlich katalytische Reaktionen  
Ausnahme: Cu → Cuprate

## 4.1 Allgemeines

Reaktionen spielen sich in der Koordinationssphäre der Metalle ab  
→ Metallzentren und elektronische Umgebung bestimmen Verlauf.

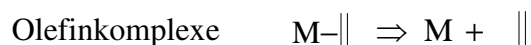
Für Verständnis wichtig:

- Oxidationsstufe des Metalls
- Anzahl der d-Elektronen
- Koordinationszahl des Metalls
- freie Koordinationsstellen am Metall

### 4.1.1 Oxidationsstufen

Ladung die am Metall verbleibt, wenn alle Liganden mit abgeschlossener Elektronenschale, d.h. mit  $e^-$ -Paar entfernt würden.

Beispiele:



### 4.1.2 Koordinative Sättigung, 18 $e^-$ -Regel

Bestimmung der  $e^-$ -Zahl anhand Periodensystem und Oxidationszahl

**18  $e^-$ -Regel:** Bei einkernigen diamagnetischen Komplexen ist die Summe der d-  $e^-$  und der  $e^-$  die die Liganden beisteuern maximal 18.

Verbindungen mit 18  $e^-$  (maximale Ligandenzahl) sind koordinativ gesättigt!

Verbindungen mit  $< 18 e^-$  sind koordinativ ungesättigt → wichtig für katalytische Prozesse!

**Metall benötigt freie Koordinationsstellen um Substrat zu binden!!!!**

### 4.1.3 Einteilung der Liganden

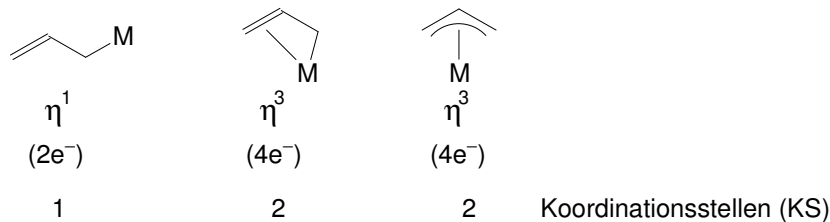
formal 3 Familien: Anionen, Neutralliganden, (Kationen) → Oxidationsstufen-Formalismus

#### Anionische Liganden:

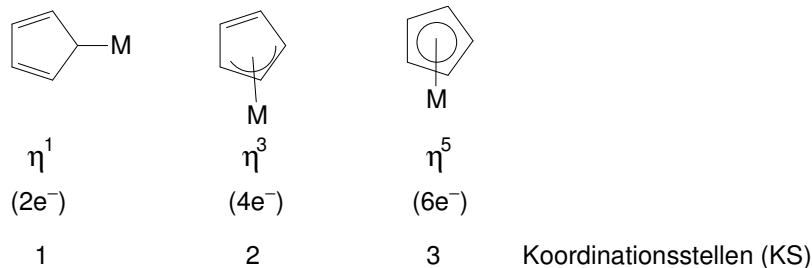
Donorfähigkeit:  $R^- > Ar^- > H^- > R-CO^- > X^-$  ( $X^- = Hal^-, CN^-$ )

Liganden mit mehreren funktionellen Gruppen → Mehrelektronenliganden

Beispiel: Allylgruppe  $C_3H_5^-$



Beispiel: Cyclopentadienyl-Ligand  $C_5H_5^-$



#### Neutral-Liganden:

Beispiel: Phosphane ( $PR_3$ ) gute  $\sigma$ -Donatoren  
Amine ( $NR_3$ ) → erhöhen Elektronendichte am Metall

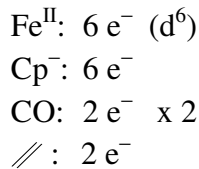
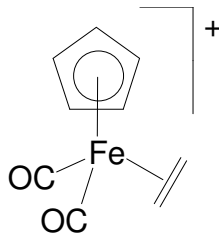
Beispiel: CO, Olefine, Isonitrile: gute  $\pi$ -Akzeptoren → erniedrigen Elekt.-dichte am Metall

#### Kationische Liganden:

sehr selten, Bsp:  $NO^+$  → Nitrosylkomplexe

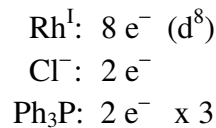
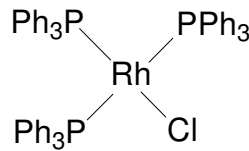
## Abzählen der Elektronen:

Beispiele:



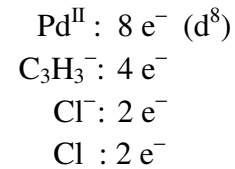
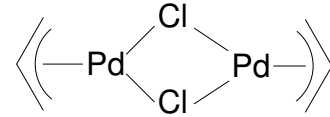

---

18 e<sup>-</sup>  
(gesättigt)




---

16 e<sup>-</sup>  
(ungesättigt)




---

16 e<sup>-</sup>  
(ungesättigt)

18 e<sup>-</sup>-Komplexe: koordinativ gesättigt → unreaktiv

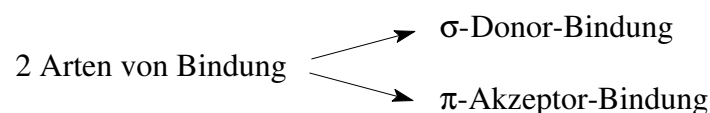
16 e<sup>-</sup>-Komplexe: koordinativ ungesättigt → reaktiv

### 4.1.4 Bindungsmodelle

Übergangsmetalle: (teilweise) besetzte d-Orbitale, leere s,p-Orbitale

Liganden: besetzte s, p, sp-Hybridorbitale, (teilweise) unbesetzte π\*-Orbitale

Orbitale gleicher Symmetrie können überlappen → Bindung



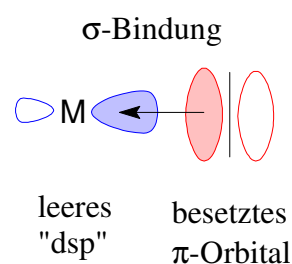
#### σ-Donorbindungen:

- bei Liganden mit freien e<sup>-</sup>-Paaren (R<sub>3</sub>P, R<sub>3</sub>N, H<sup>-</sup>, R<sup>-</sup>)

sp<sup>n</sup>-Hybrid<sub>Ligand</sub> + „dsp“-Hybrid<sub>Metall</sub> → erhöht e<sup>-</sup>-Dichte am Metall

- π-Systeme (Alkene, Alkine, Arene, CO, Isonitrile)

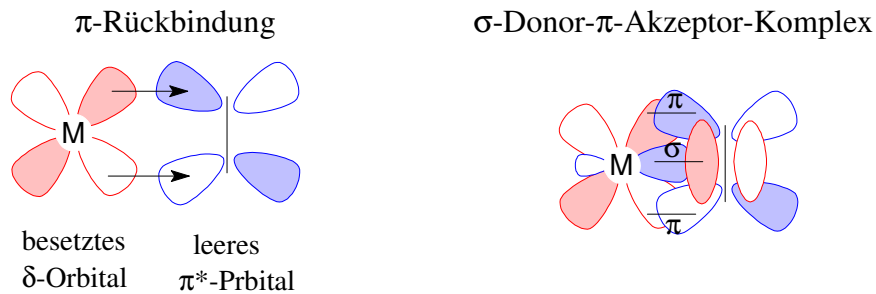
sowohl σ-Donor als auch π-Akzeptor



## $\pi$ -Akzeptorbindungen: 2 Arten

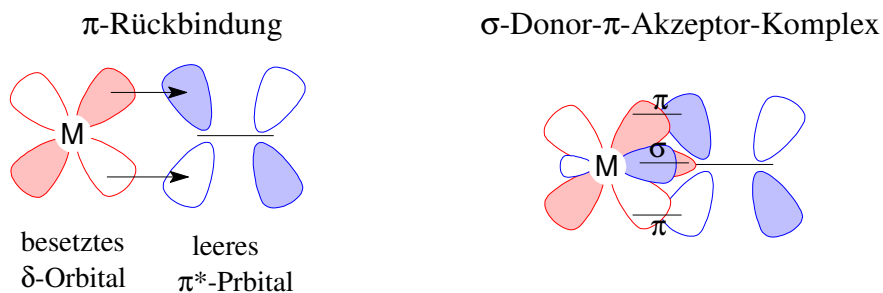
### a) seitengebundene (side-on) Akzeptoren

Beispiel: Alkene, Alkin



### b) endgebunden (edge-on) Akzeptoren

Beispiel: CO, RNC

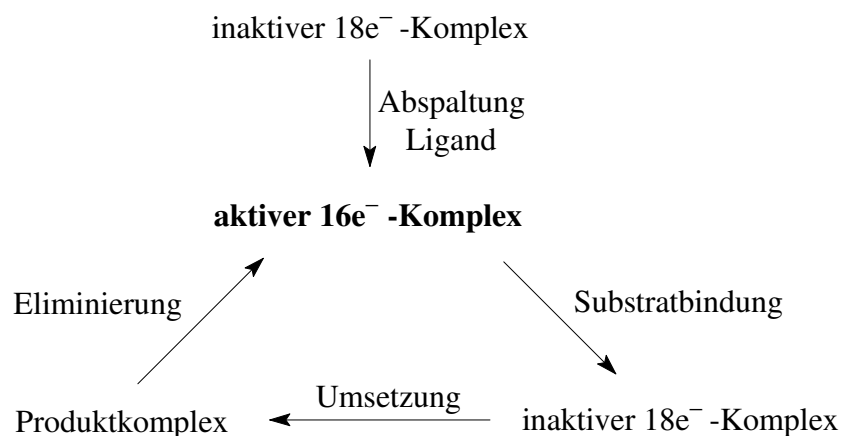


## 4.2 Mechanismen metallorganischer Reaktionen

### 4.2.1 Ligandenaustauschprozesse

extrem wichtig:  $M-L + L' \rightleftharpoons M-L' + L$

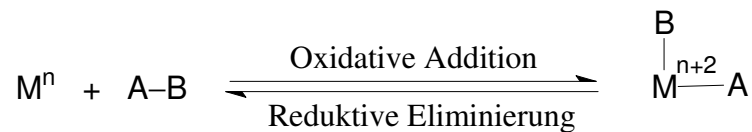
Beispiel:



## 4.2.2 Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung

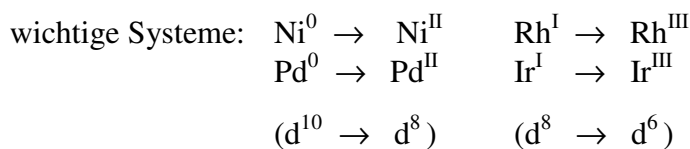
Grundlage: Leichter Wechsel der Oxidationsstufe am Metall

Prinzip:



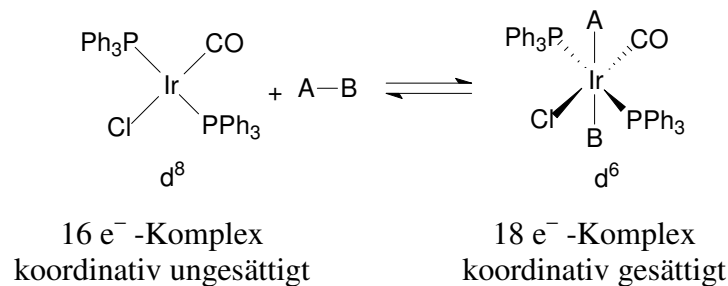
Vorteil: Es müssen nicht unbedingt dieselben Reste reaktiv entfernt werden die zuvor oxidativ addiert wurden!

→ wichtig für metallorganische Kupplungsreaktionen → Kreuzkupplungen



### Oxidative Addition:

Beispiel: Vaska-Komplex



Palette an Substraten sehr breit → viele Anwendungen

Polare Elektrophile: H-X, R-X, RCO-X

Unpolare Elektrophile: H-H, R-H, R<sub>3</sub>Si-H

Mehrfachbindungssysteme: Alkene, Alkine (A und B bleiben verbunden)

„Oxidative Addition“ beschreibt Phänomen, keine Aussage über Mechanismus

### Reduktive Eliminierung:

meist letzter Schritt eines Katalyse-Zyklus → extrem wichtig

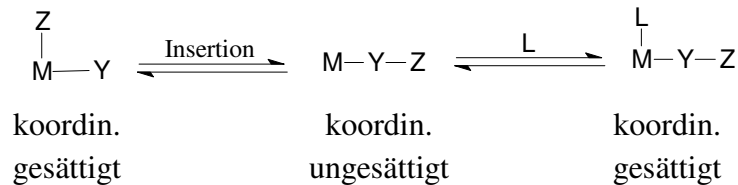
→ Grundlage der meisten C-C-Knüpfungen

**Reduktive Eliminierung erfolgt immer aus der *syn*-Position → stereospezifisch!**

### 4.2.3 Insertion / $\beta$ -Hydrideliminierung

formal wird ungesättigter Ligand Y (CO, RNC, Alken, Alkin) in benachbarte *cis*-Metall- $\sigma$ -Bindung inseriert.

Prinzip:

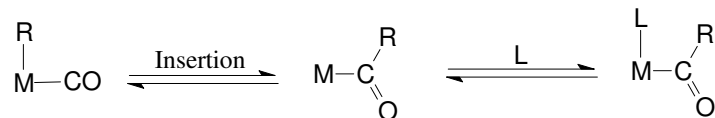


Für Z = H, Alkyl wird neue C-H bzw. C-C-Bindung gebildet  $\rightarrow$  reversibel  
 Besitzt Z chirales Zentrum  $\rightarrow$  Konfigurationserhalt

**a) CO-Insertion:** wichtiger Prozess  $\rightarrow$  Synthese von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäurederivaten

**Carbonylierung**, mit Z = H: Hydroformylierung

Rückreaktion: Decarbonylierung



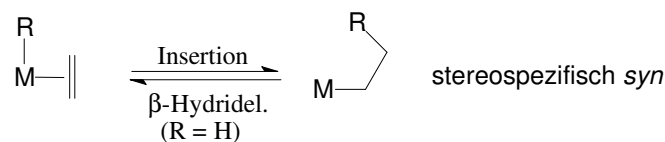
Wanderungstendenz:  $\eta^1$ -Allyl  $\geq$  Et > Me > PhCH<sub>2</sub> > Vinyl  $\geq$  Aryl  $\sim$  ROCH<sub>2</sub> > HOCH<sub>2</sub>

**b) Alken-Insertion:**

geht gut bei M-C und M-H Bindungen (katalytische Hydrierung)

Rückreaktion:  $\beta$ -Hydrideliminierung (für R = H)

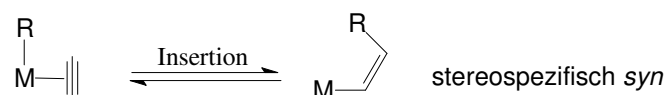
$\rightarrow$  Zersetzung von Alkylmetall-Komplexen



Wanderungstendenz: H  $\gg$  R, Vinyl, Aryl > RCO  $\gg$  RO, R<sub>2</sub>N

**c) Alkin-Insertion:**

analog:

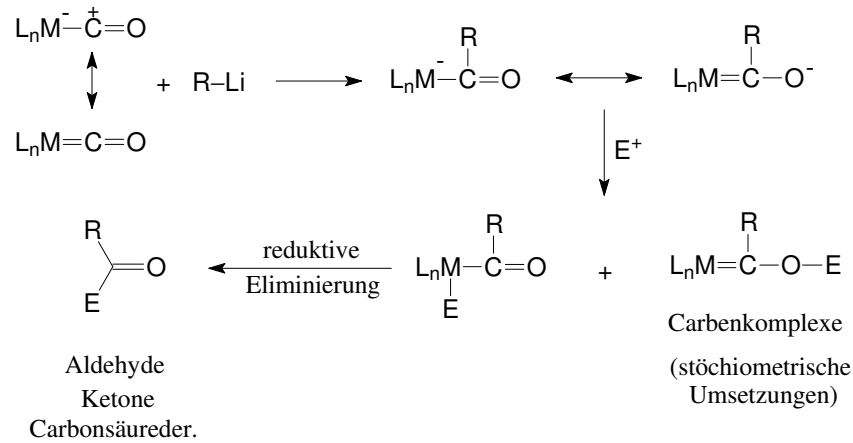




## 4.2.4 Nucleophiler Angriff an koordinierten Liganden

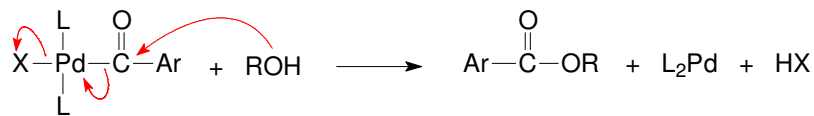
Angriff an ungesättigten Verbindungen sehr wichtiger Prozess

### a) Carbonylkomplexe (Angriff am CO von Carbonylkomplexen)



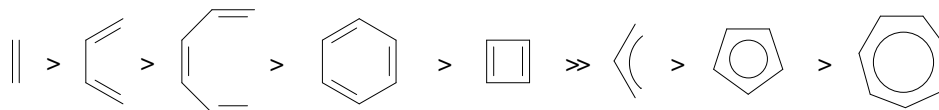
### b) Acylkomplexe Schlüsselschritt vieler Metall-katalysierter Acylierungsreaktionen

Beispiel:



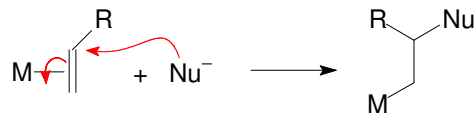
### c) $\pi$ -Komplexe extrem wichtig

Reaktivität koordinierter Liganden:



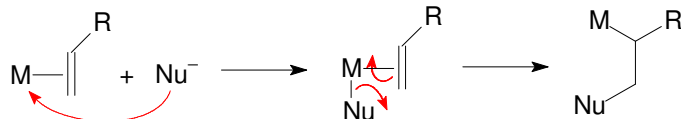
• **Alken-Komplexe** ( $\eta^2$ -Komplexe)

- *anti*-Addition:



Bildung einer C–M und C–Nu-Bindung

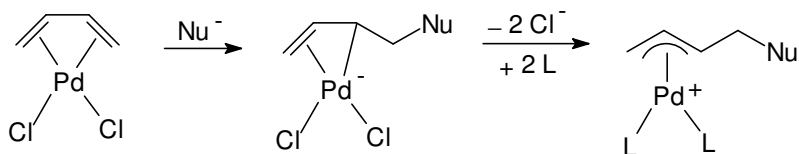
-*syn*-Addition: bei  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{R}^-$  möglich



• **Dien-Komplexe** ( $\eta^4$ -Komplexe)

Pd: Angriff des Nucleophils an der sterisch weniger gehinderten Position  $\rightarrow$  Allylkomplex

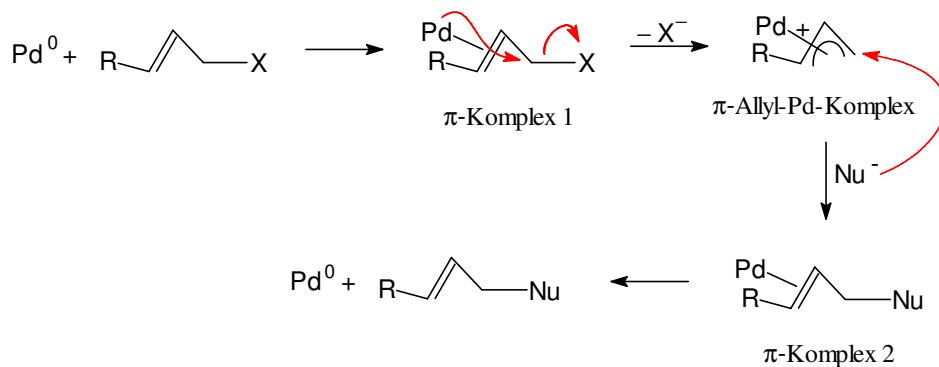
Prinzip:



•  **$\pi$ -Allyl-Komplexe** ( $\eta^3$ -Komplexe)

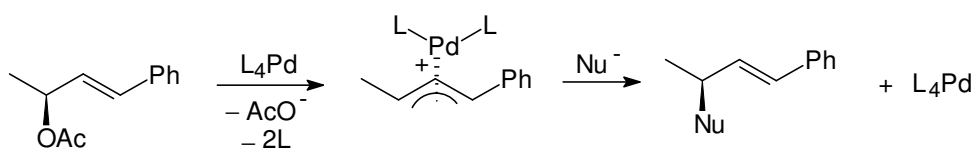
sehr wichtig  $\rightarrow$  Pd-Chemie

Prinzip:



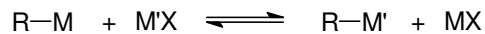
optisch aktive Substrate: Retention (2x Inversion)

Beispiel:



## 4.2.5 Transmetallierung

Übertragung eines Restes R von Hauptgruppenmetall M auf Übergangsmetall (ÜM) M'



Hauptgruppenmetall sollte elektropositiver sein als Übergangsmetall

wichtig: Kombination Transmetallierung mit anderen Reaktionen (oxid. Add. etc.)

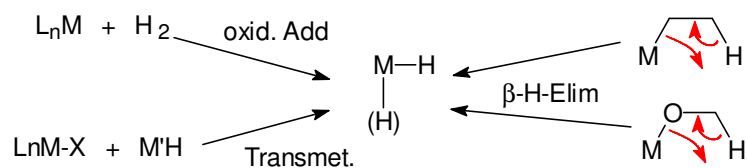
Übertragung zweier Reste R und R' auf ein ÜM → Kreuzkupplung durch red. Eliminierung  
Transmetallierung in Regel geschwindigkeitsbestimmender Schritt

## 4.3 Synthetische Anwendungen

### 4.3.1 Synthetische Anwendungen von Übergangsmetallhydriden

ÜM-Hydride spielen zentrale Rolle bei Hydrierung, Hydrometallierung und Hydroformylierung

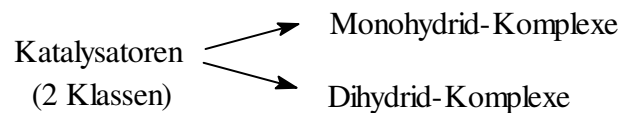
Herstellungsverfahren:



#### a) Homogene katalytische Hydrierung

Oxidative Addition von  $H_2$

homogene Hydrierung empfindlicher und selektiver als heterogene Hydrierung



→ unterschiedliche Reaktivität und Selektivität

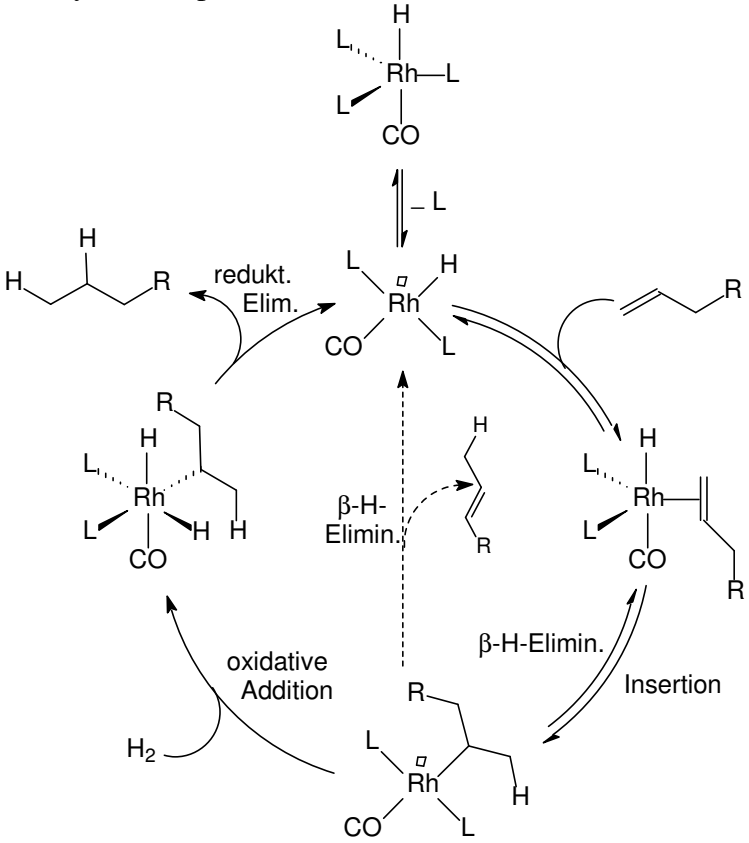
- **Monohydridkomplexe**

Beispiel:  $Rh(H)(PPh_3)_3CO$  selektiver Hydrierkatalysator für endständige Alkene

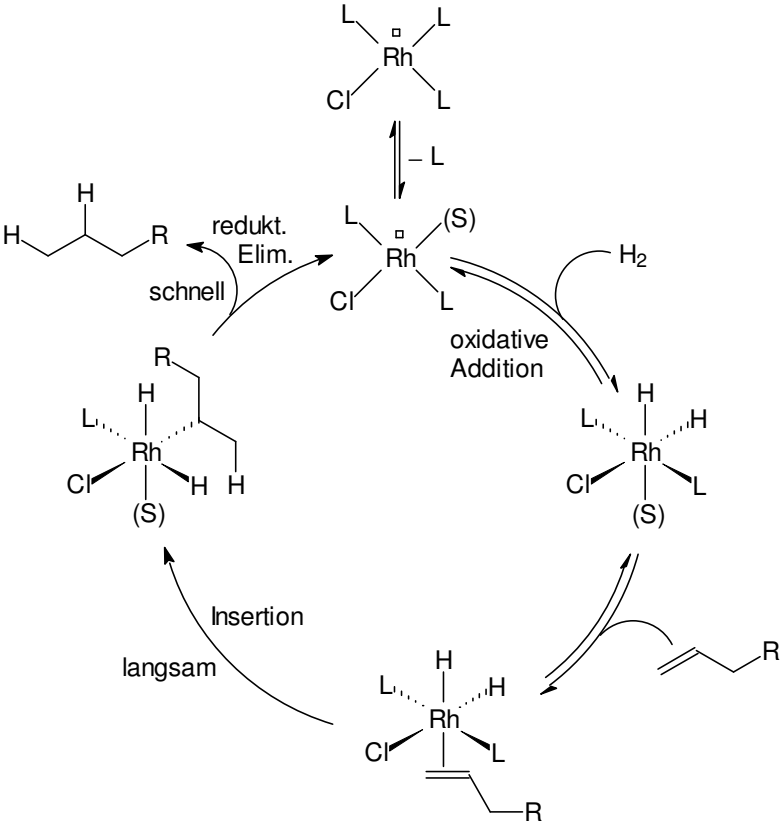
- **Dihydridkomplexe** genereller anwendbar, besser untersucht

Beispiel:  $RhCl(PPh_3)_3$  Wilkinson-Katalysator

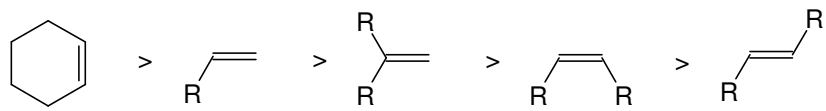
Katalysezyklus: Monohydridkomplexe



Katalysezyklus: Dihydridkomplexe (vereinfacht)

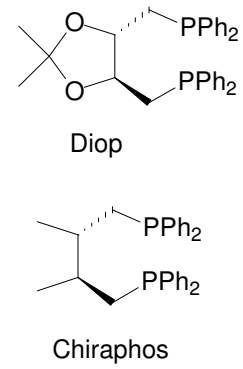
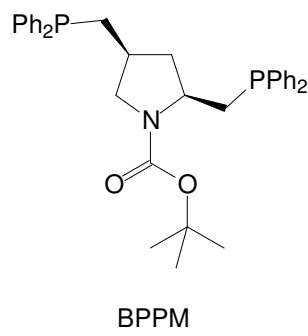
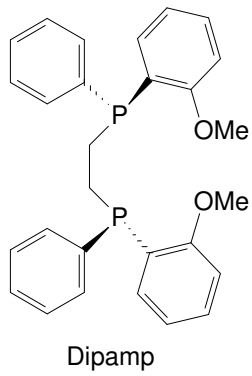


Reaktivität der Alkene:

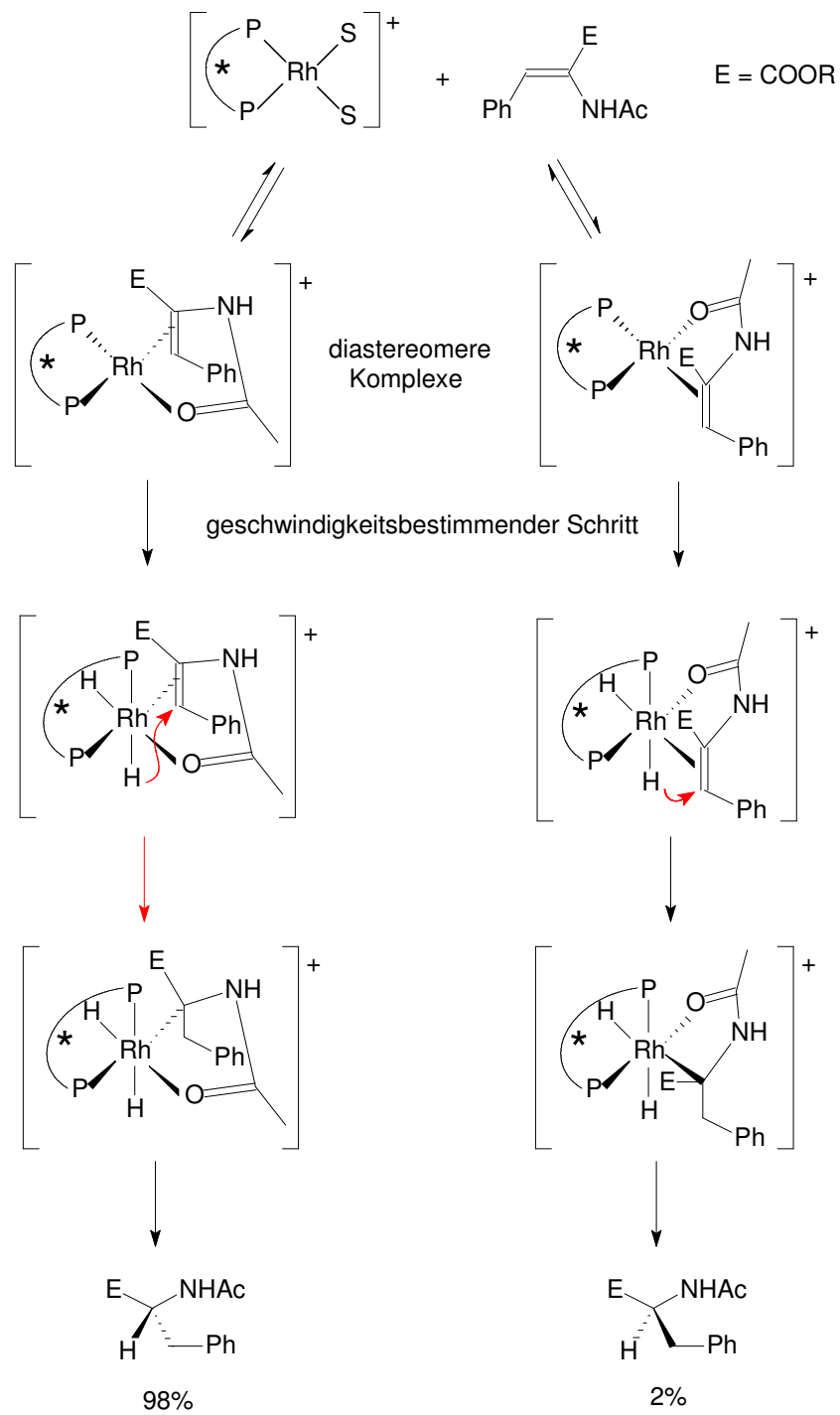


**asymmetrische Hydrierungen:**

Verwendung chiraler Liganden



Beispiel: Synthese von Aminosäuren



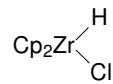
Vorraussetzung für hohe ee's:

- 1) Diastereomere Komplexe müssen sehr unterschiedlich reagieren
- 2) Zwischen beiden Komplexen muss schnelles Gleichgewicht sein

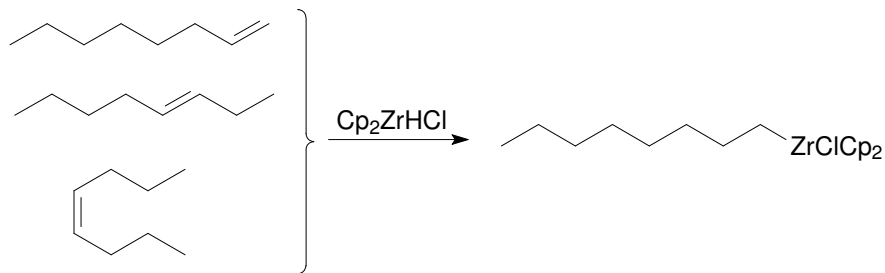
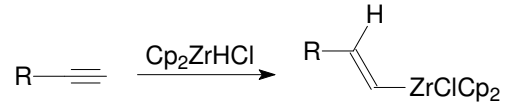
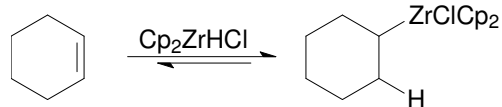
## b) Hydrometallierung

### Hydrozirkonierung

Schwartz Reagenz



Beispiele:

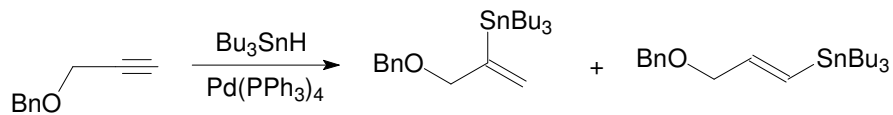


*Angew. Chem.* **1976**, 88, 402.

### Hydrostannylierung

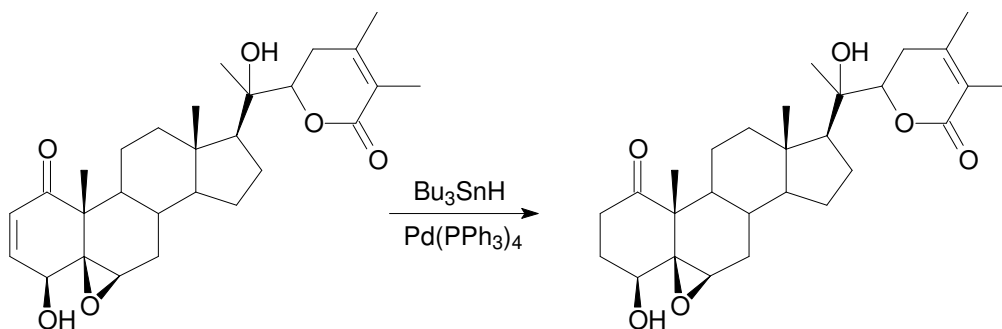
Alkine: stereospezifische *syn*-Addition, aber Gemisch von Regioisomeren

Beispiele:



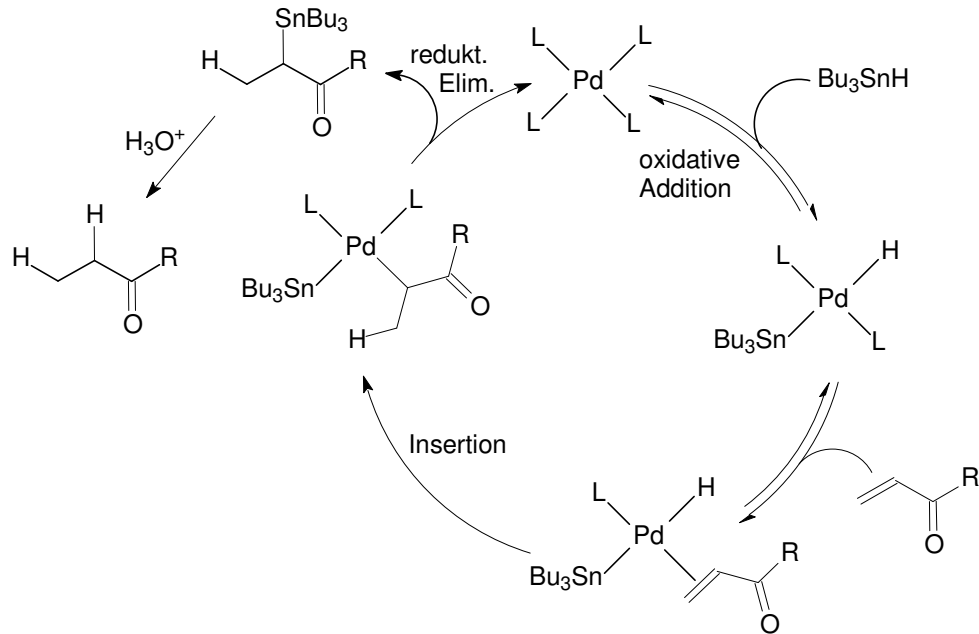
*J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1867.

Vinylstannane: wichtige Substrate für Kreuzkupplungsreaktionen (Stille-Kupplungen)  
geht auch mit Alkene und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen



*Tetrahedron Lett.* **1982**, 477.

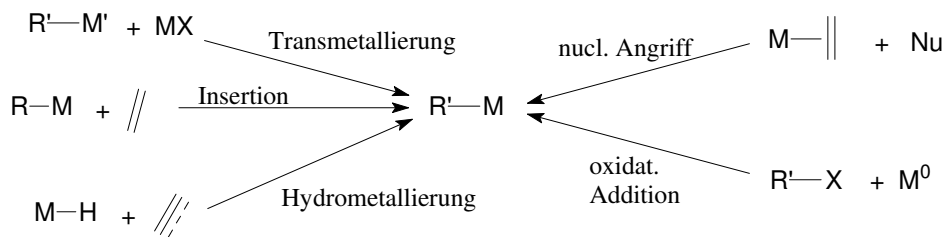
Mechanismus:



### 4.3.2 Synthetische Anwendungen von $\sigma$ -Komplexen

enthalten Metall-C- $\sigma$ -Bindung

Herstellung:

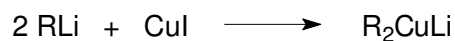


teilweise auch Kombinationen

#### a) C-M- $\sigma$ -Komplexe durch Transmetallierung von Carbanionen (Li, Mg)

wichtig: Chemie der Kupferverbindungen (Cuprate)

**Gilman-Cuprate:**



wichtige Umsetzungen: 1,4-Additionen, Epoxidöffnungen, mit Säurechloriden  $\rightarrow$  Ketonen  
aber alle stöchiometrisch!

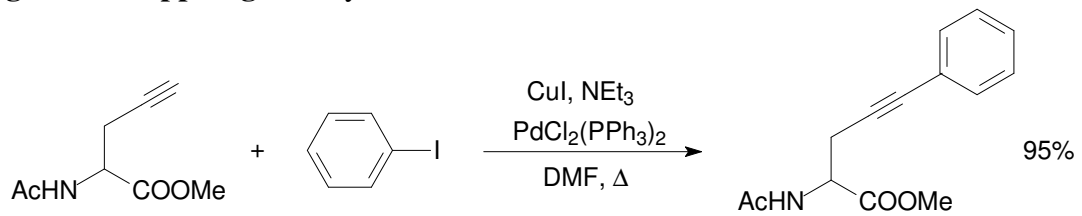


## Kreuzkupplungen:

Beispiel: Stephens-Castro-Kupplung (ebenfalls stöchiometrisch)

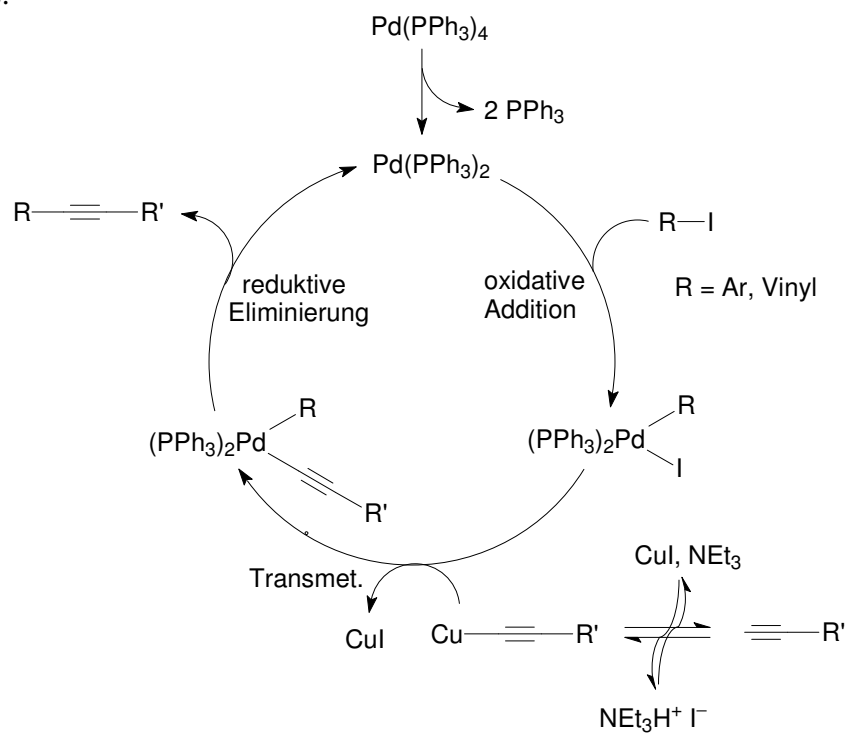


**Sonagashira-Kupplung:** Katalytisch in Cu und Pd

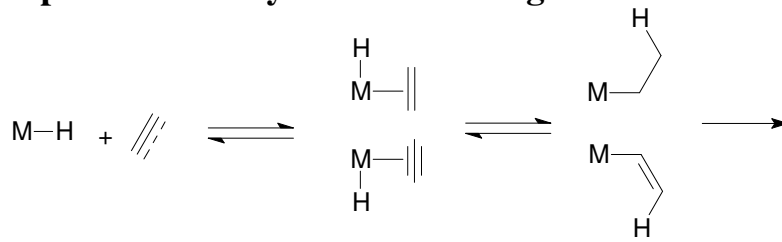


*Tetrahedron* **1992**, 48, 3239.

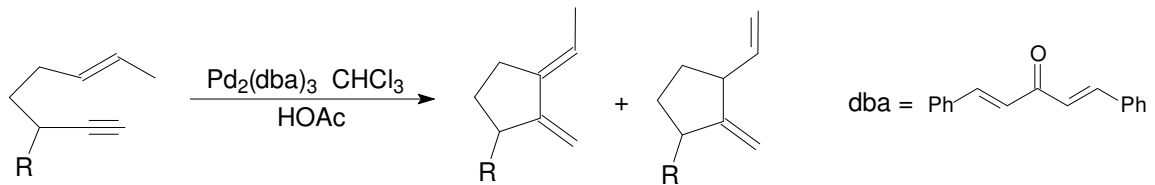
Mechanismus:



## b) C-M- $\sigma$ -Komplexe durch Hydrometallierung

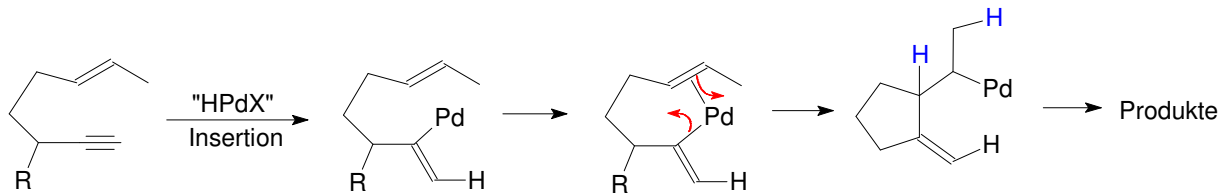


Beispiel: Pd-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen



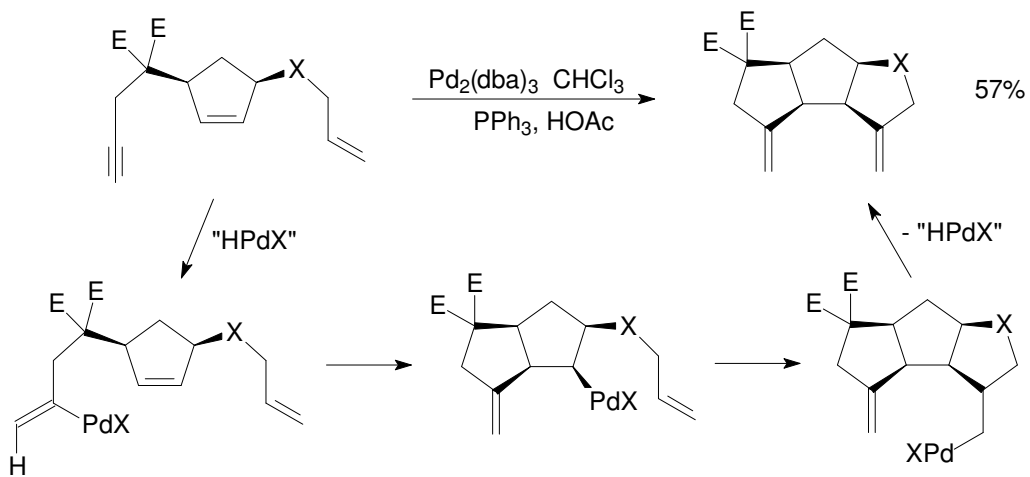
*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 636.

Mechanismus:

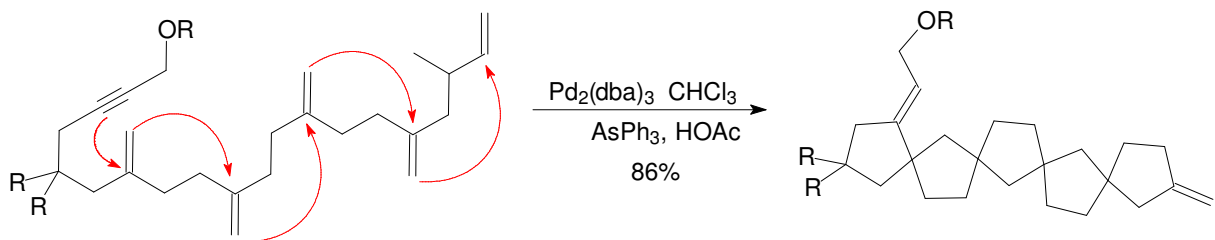


Addition und Eliminierung von Pd-H erfolgt stereospezifisch *syn* (*cis*)

Beispiele: Mehrfachcyclisierung



*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 701; **1993**, *115*, 9421.

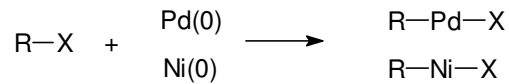


*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 701; **1993**, *115*, 9421.

### c) $\sigma$ -Komplexe durch oxidative Addition / Transmetallierung

Transmetallierung: meist Transfer eines Restes R von Hauptgruppen- auf Übergangsmetall  
 → oft geschwindigkeitsbestimmender Schritt

wichtiger Prozess:

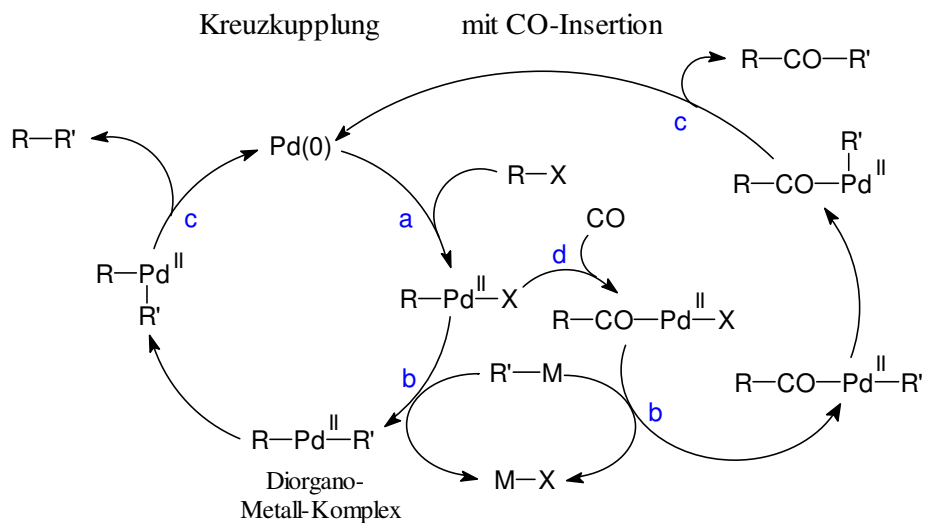


Nur Aryl- und Vinylhalogenide → Retention

Alkylhalogenide →  $\sigma$ -Alkylkomplex →  $\beta$ -Hydrideleminierung

Reaktivität: I > OTf > Br >> Cl

Mechanismus und Reaktionsmöglichkeiten:



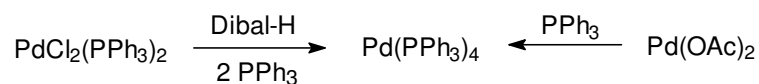
Teilschritte:

- a) Oxidative Addition
- b) Transmetallierung
- c) Reduktive Eliminierung
- d) Insertion

extrem gut entwickelt: Pd(0)-katalysierte Kupplungen

Katalysator: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oder in situ z.B. aus Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und PPh<sub>3</sub>

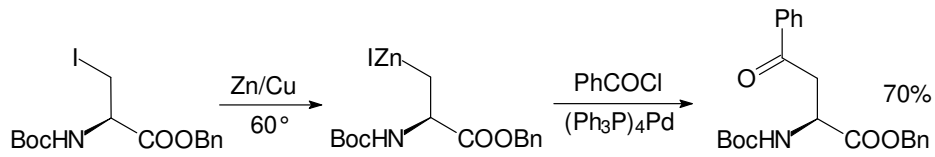
bzw. Reduktion:



- **Zink:**

Zinkorganyle transmetallieren sehr gut → auch funktionalisierte Substrate

Beispiel:

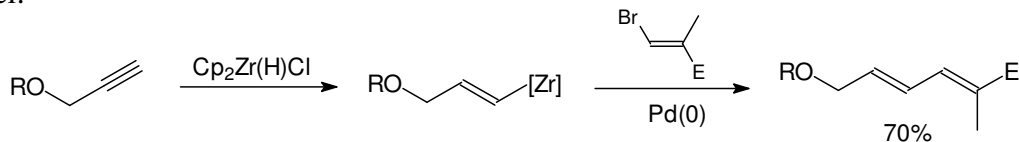


*J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3398.

- **Zirkonium: Negishi-Kupplung**

Vinylzirkonium-Verbindungen leicht durch Hydrozirkonierung (Schwartz-Reagenz) erhältlich

Beispiel:



*Tetrahedron Lett.* **1978**, 1027.

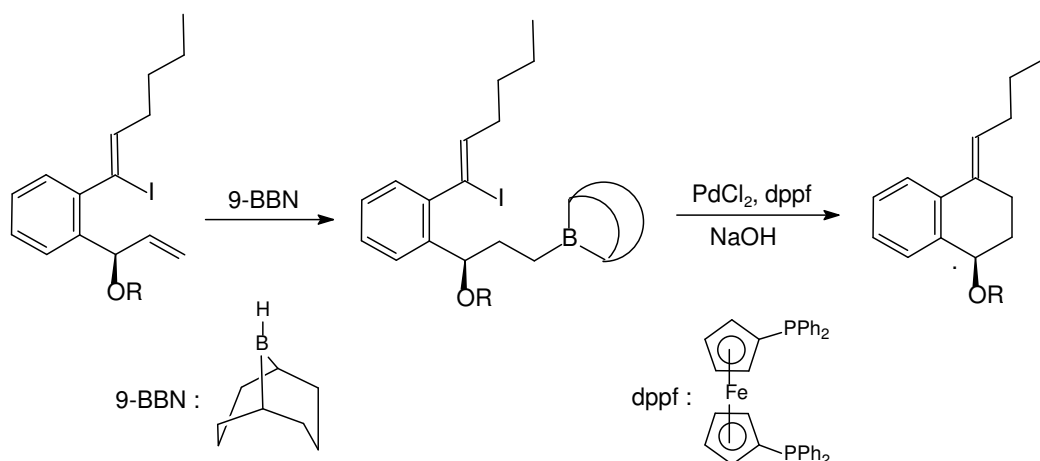
endständige Zr-Verbindungen kuppeln gut, interne kuppeln nicht.

- **Bor: Suzuki-Kupplung**

Bororganyle durch Hydroborierung

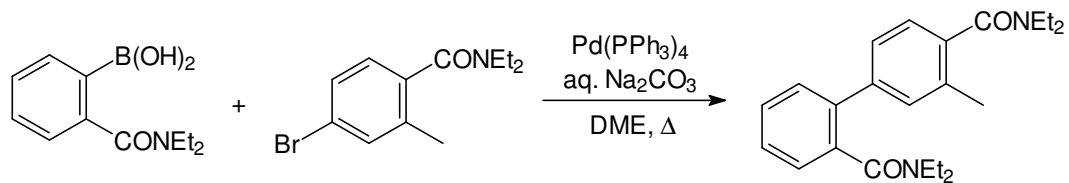
Transmetallierung B → Pd zuerst problematisch    Abhilfe: Umsetzung im Basischen

Beispiel:



*Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2571.

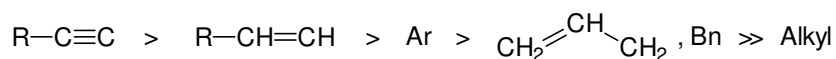
ebenfalls gut: aromatische Boronsäuren → Herstellung funktionalisierter Aromaten



• **Zinn: Stille Kupplung**

eine der besten Methoden → viele Anwendungen

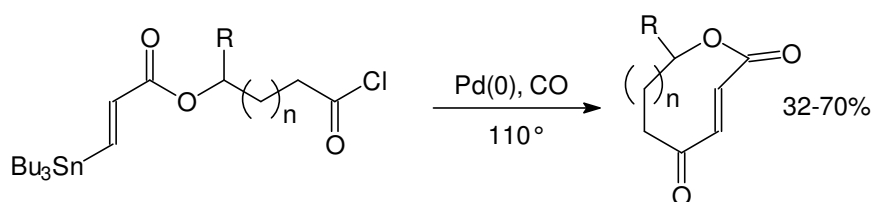
Transmetallierung:



Vinylzinn: Konfigurationserhalt      Allylzinn: Allylumlagerung

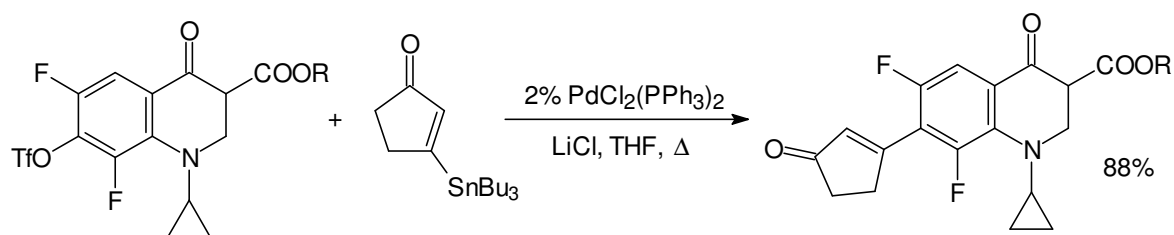
Prinzipiell lassen sich alle Substrate kuppeln, die oxidativ an Pd addieren.

Beispiel: Säurechloride



*Tetrahedron* **1992**, 48, 2957.

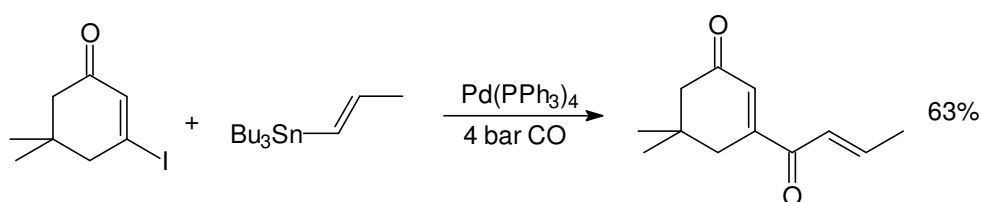
Beispiel: Vinyl-, Aryliodide und -triflate



*Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1837.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Transmetallierung → Koppeln mit Carbonylierung

Beispiel:



*J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6417.

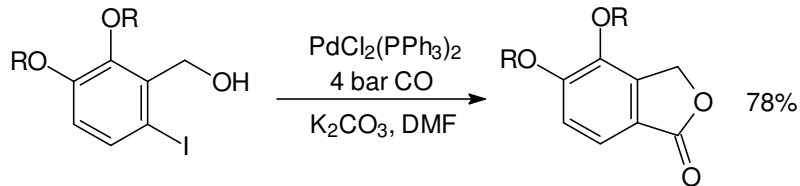
## d) $\sigma$ -Komplexe durch oxidative Addition / Insertion

- **CO-Insertion:**

geht sehr gut (auch bei Normaldruck) auch intramolekular

→ eine der besten Methoden um Carbonylgruppe einzuführen.

Beispiel:

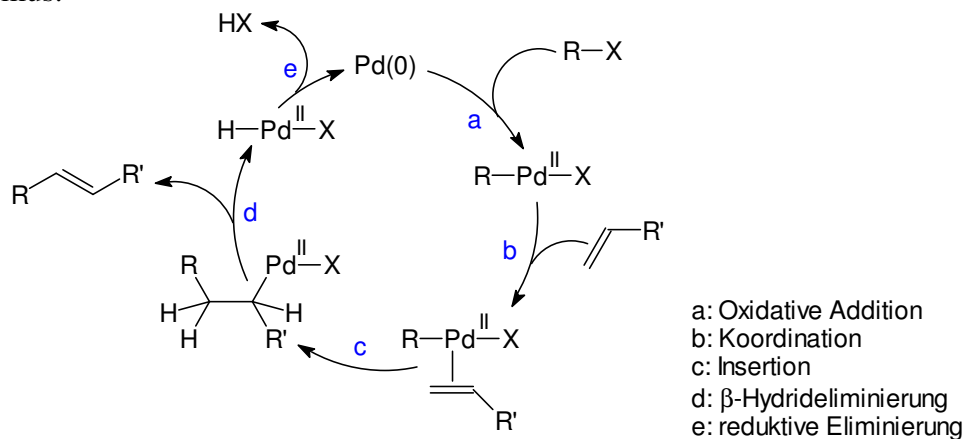


*J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3630.

- **Alken-Insertion: Heck-Reaktion**

im Prinzip analog, Alkene etwas weniger reaktionsfähig

Mechanismus:



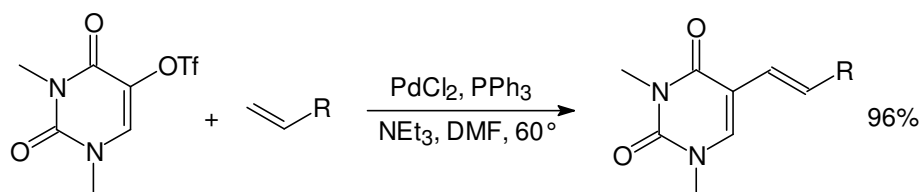
Insertion: schwierigster Schritt

verläuft *cis* selektiv ebenso wie  $\beta$ -H-Eliminierung → Regioselektivität bei cyclischen Sys.

Katalyator: entweder Pd(0) oder Pd(II) mit Reduktionsmittel ( $\text{PPh}_3$ )

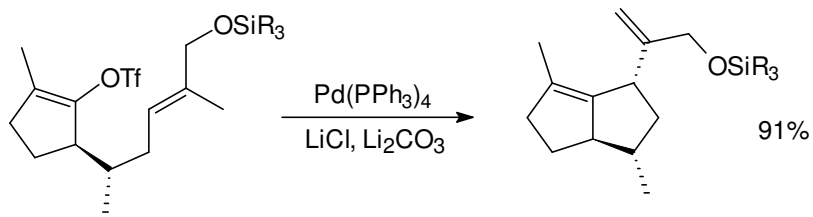
Reaktion toleriert viele funktionellen Gruppen → breite Anwendung

Beispiel:



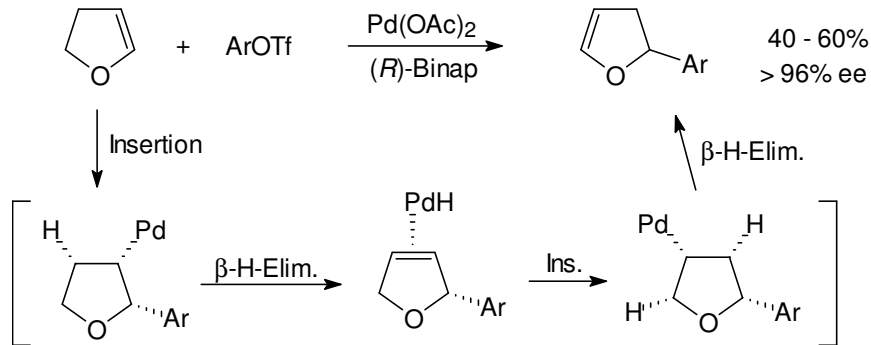
*Heterocycles* **1987**, 26, 355.

Beispiel: intramolekulare Variante



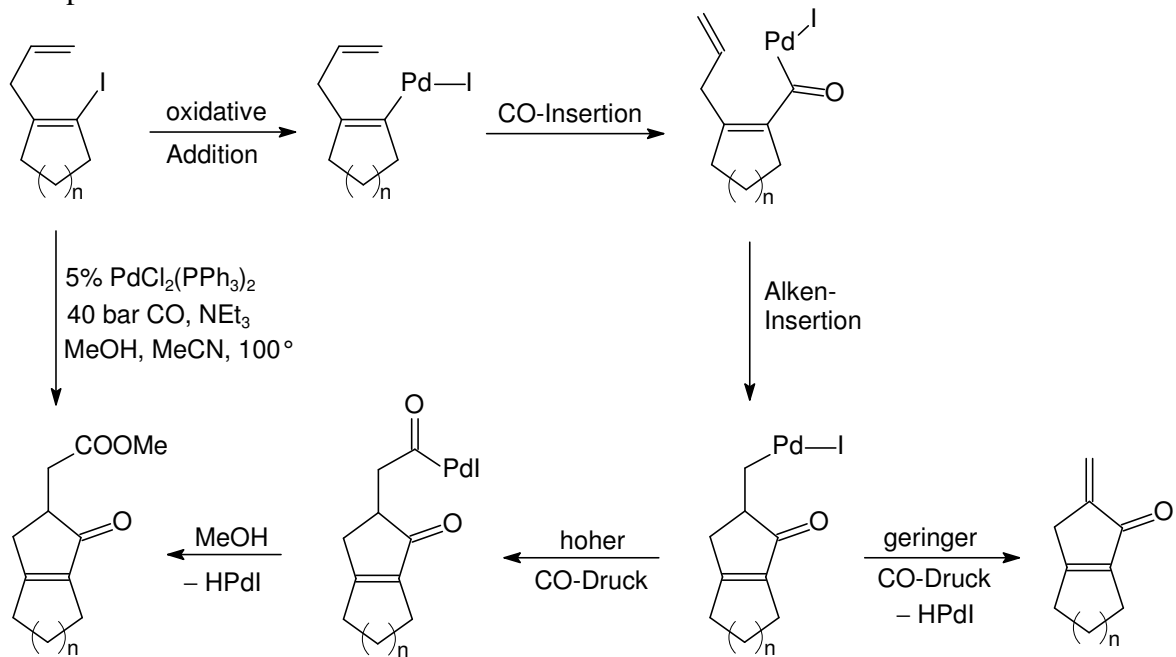
*Acta. Chem. Scand.* **1992**, 46, 597.

Beispiel: asymmetrische Variante

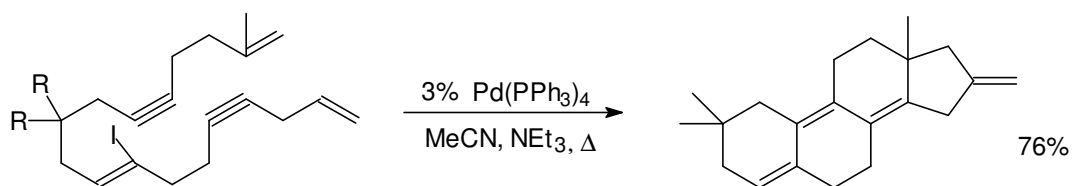


*Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1485

Beispiel: Dominoreaktionen



*J. Org. Chem.* **1988**, 53, 913.



*J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8590.

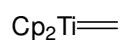
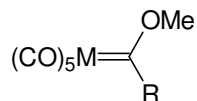
### 4.3.3 Synthetische Anwendungen von Carbenkomplexen

2 Typen:

Fischer-Carbene

Schrock-Carbene

Beispiele:



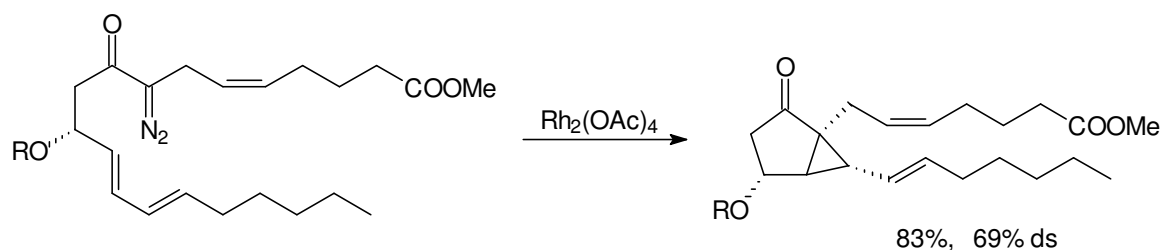
elektrophile Carbene  
Heteroatom subst.

nucleophile Carbene  
Olefinierung ( $\rightarrow$ )

#### • ÜM-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen

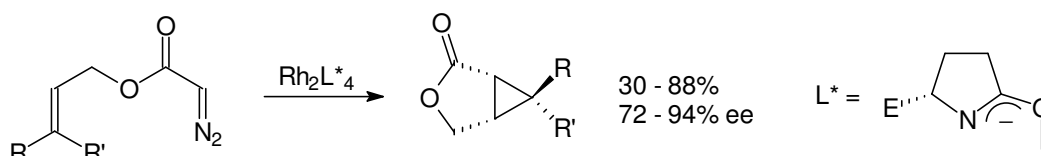
Katalysatoren: Cu(I)- und Pd(II)-Salze, Rh(OAc)<sub>4</sub>

Beispiel: Cyclopropanierung



*J. Org. Chem.* **1992**, 57, 441.

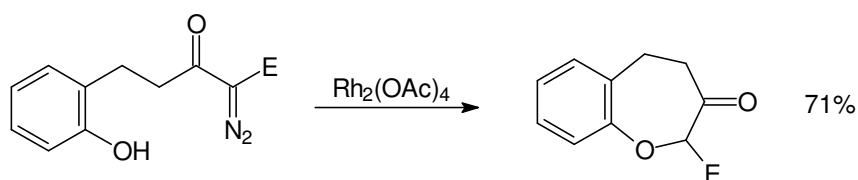
Beispiel: asym. Cyclopropanierung



*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1423

Keine geeignete Doppelbindung vorhanden  $\rightarrow$  Insertion in C-H, O-H, N-H

Beispiel:



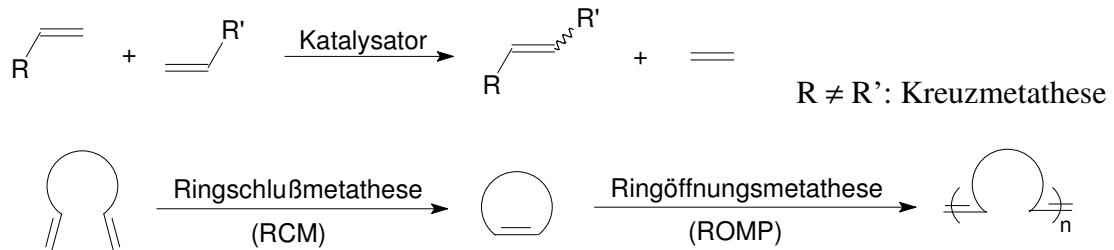
*J. Chem. Soc. Perkin 1* **1988**, 1417.



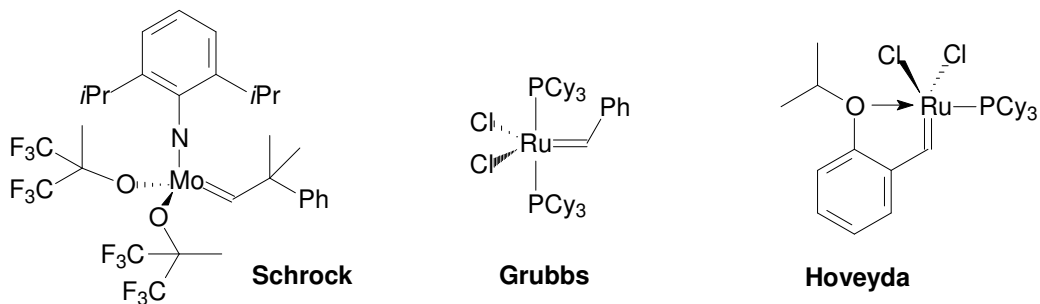
- **Metathese**

meist Metall-katalysierte Umsetzungen von Alkenen (Austausch von Alkenen)

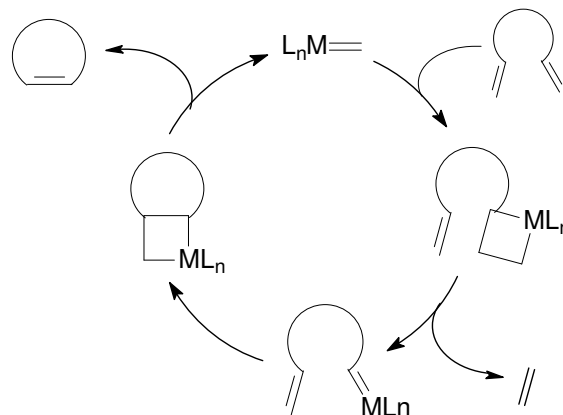
Prinzip:



gängige Katalysatoren:

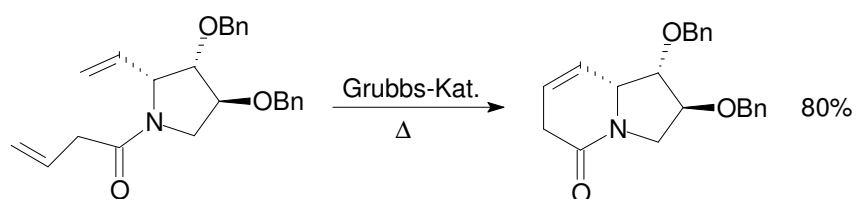


Mechanismus: Ringschlussmetathese



viele präparative Anwendungen, starke Entwicklung

Beispiel:



*Tetrahedron Lett.* **1996**, 52, 7251.

### 4.3.4 Synthetische Anwendungen von Alken- und Dienkomplexen

Durch Koordination: Umkehrung der Reaktivität des Alkens

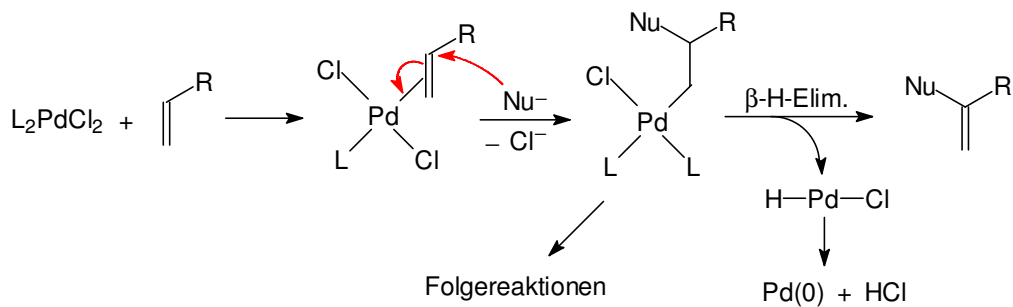
Nucl. Angriff an koord. Alken fundamenteller Prozess

wichtige Metalle: Fe → stöchiometrisch, Pd → katalytisch

- Alken-Komplexe

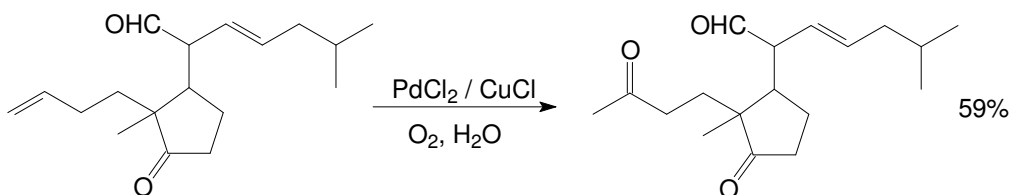
Katalysatoren: PdCl<sub>2</sub>-Komplexe (MeCN, PhCN)

Prinzip:

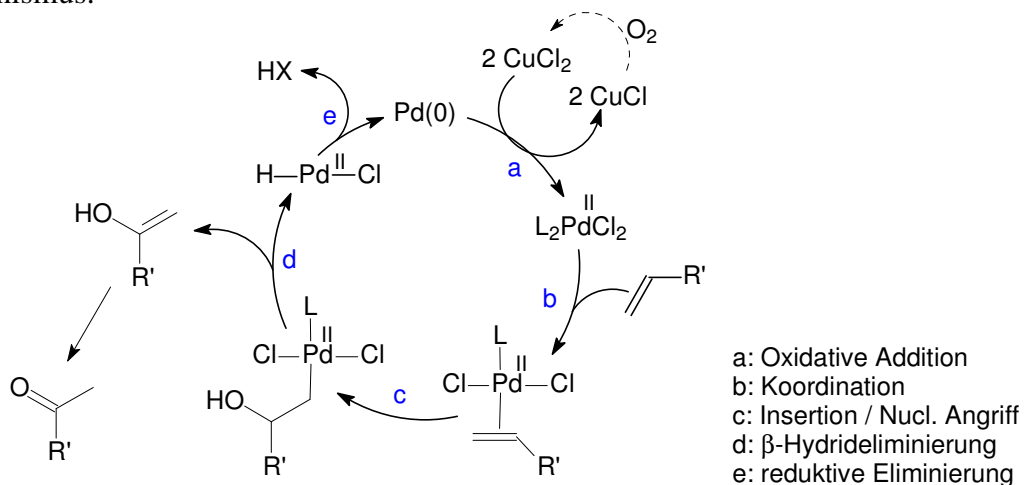


Beachte: Pd(II) nötig für Koordination. Nach nucl. Angriff entsteht Pd(0) → Reoxidation

Beispiel: Wacker-Oxidation (Nucl. Addition von H<sub>2</sub>O)



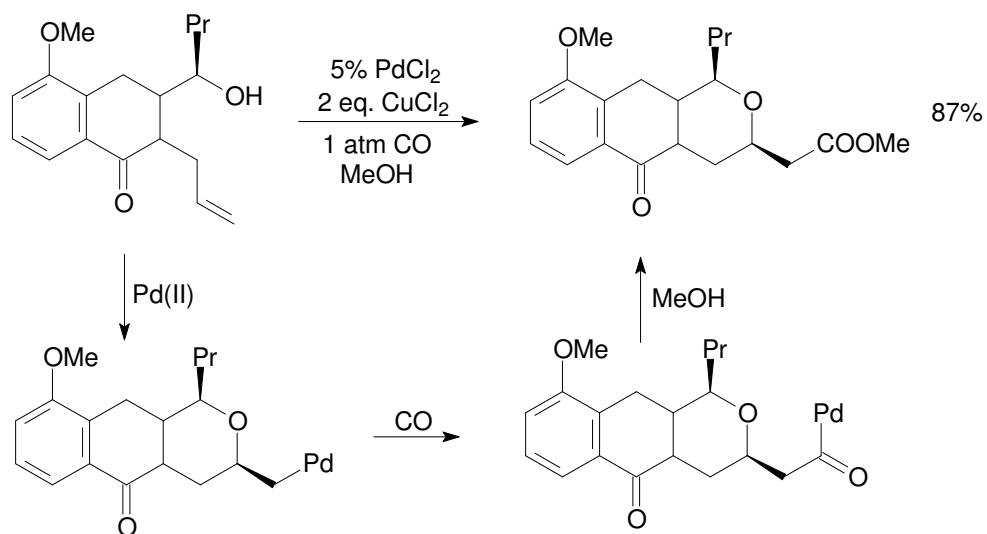
Mechanismus:



Nur monosubstituierte Alkene → Methylketone

Auch andere O-Nucleophile möglich

Beispiel: Cyclisierung mit CO-Insertion

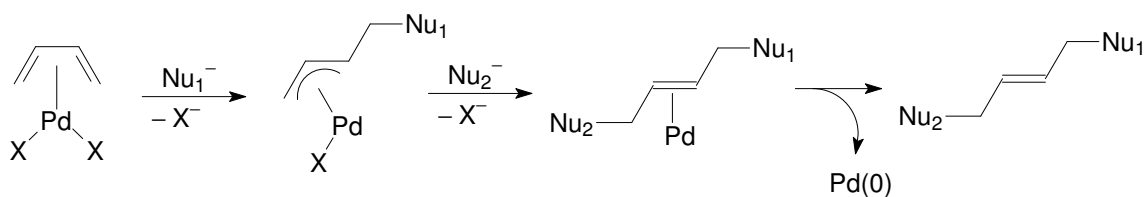


*J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2034.

• **Dien-Komplexe**

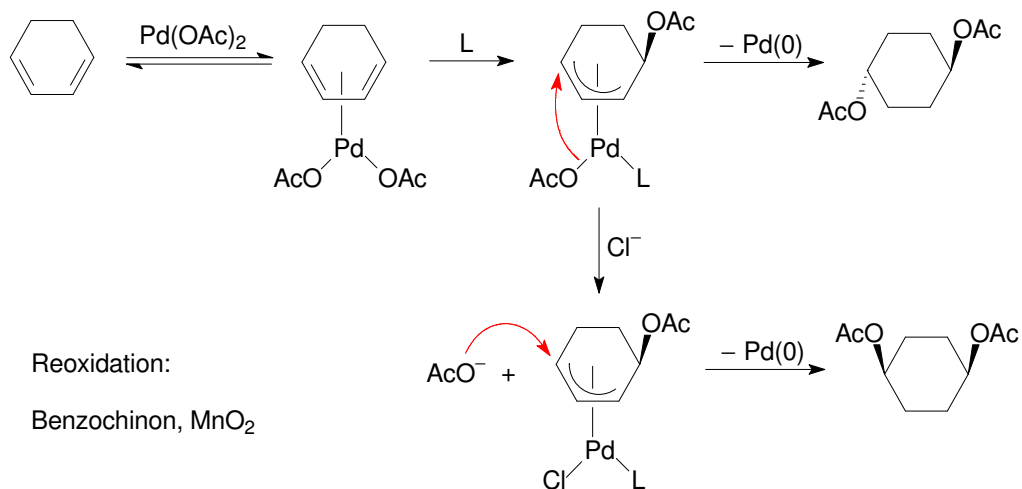
hoch interessant da Bildung von  $\pi$ -Allylkomplexen ( $\rightarrow$ )

Prinzip:



Beispiel: **Bäckvall-Oxidation**

*cis*- oder *trans*-Diacetat je nach Reaktionsbedingungen



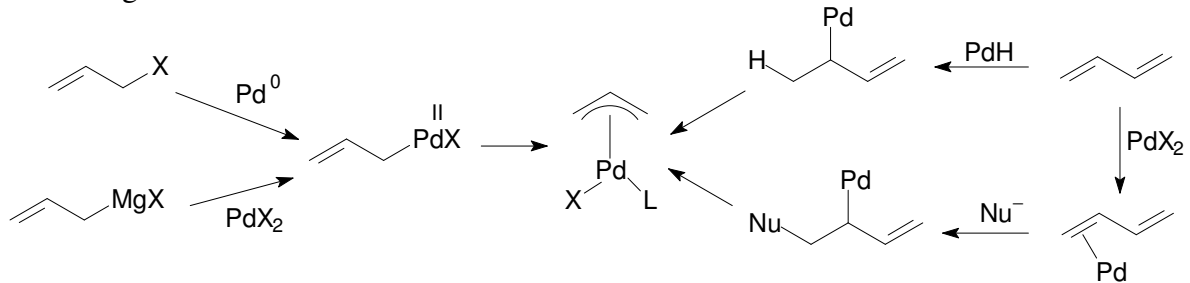
*J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4619; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5160.

### 4.3.5 Synthetische Anwendungen von $\pi$ -Allyl-Komplexen

Im Prinzip von fast allen Metallen Komplexe bekannt

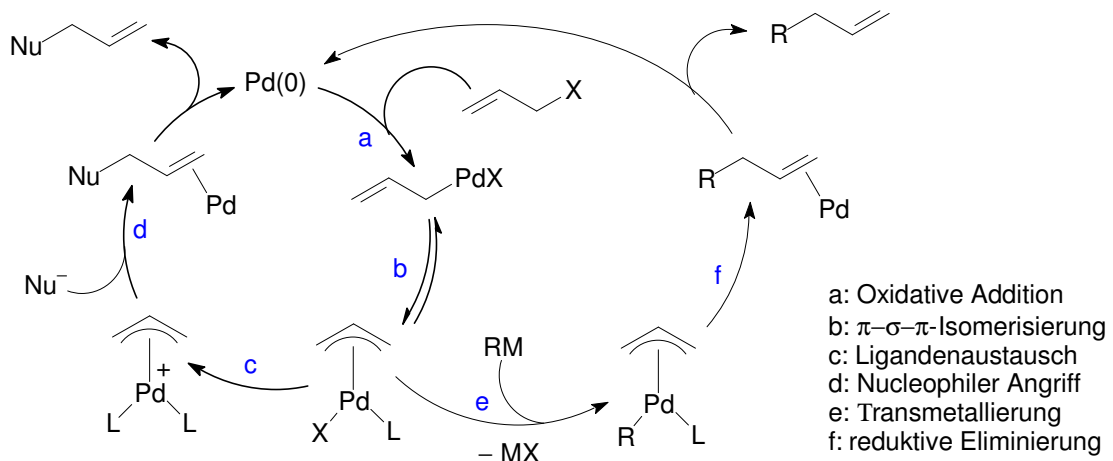
wichtig: Pd(II)-Komplexe

Herstellung:



### Umsetzung von Allylsubstraten extrem viele Anwendungen

allgemeiner Mechanismus:



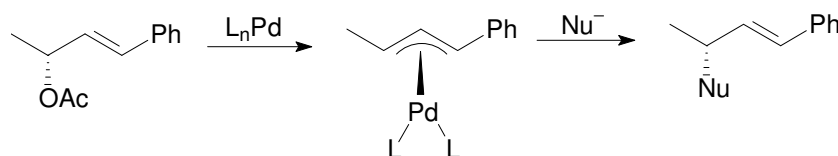
Verschiedene Katalysatoren und Vorstufen, Bsp:  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  oder  $\langle\langle \text{Pd} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Pd} \\ \text{Cl} \end{array} \rangle\rangle$

#### • Allylische Alkylierung

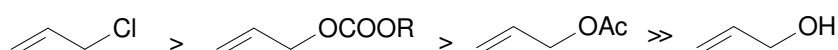
vor allem mit „weichen Nucleophilen“

Stereochemischer Verlauf: Retention (2 x Inversion)

Beispiel:

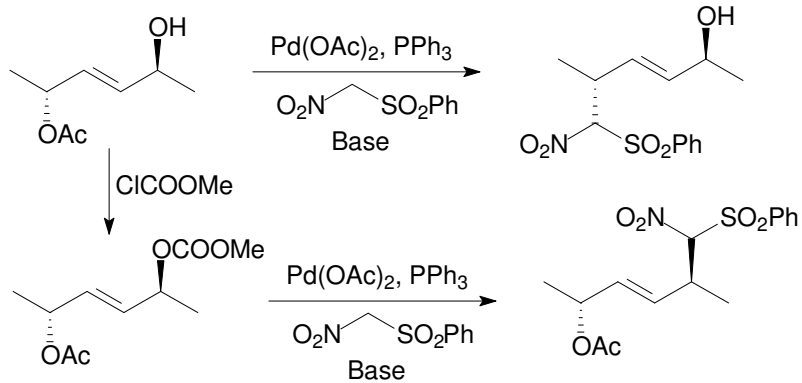


Abgangsgruppen, Reaktivität:



→ selektive Umsetzung von Bisallylsubstraten

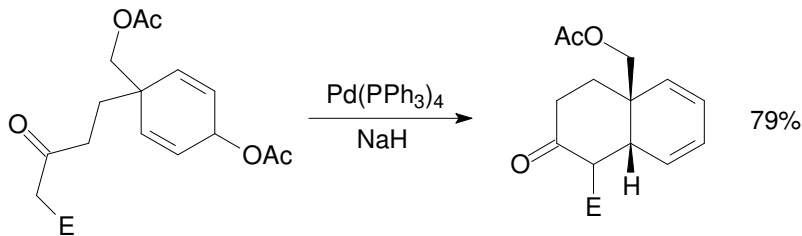
Beispiel:



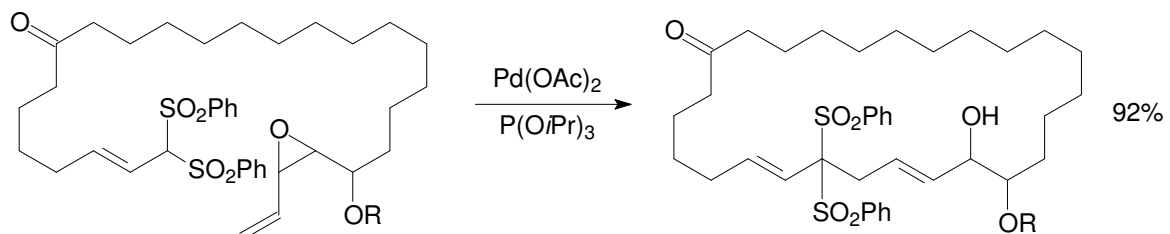
*J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1588.

effizient: Cyclisierungen

Beispiel:



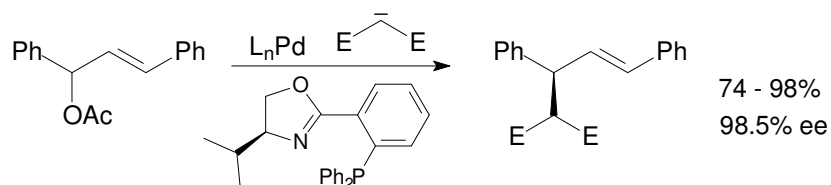
*Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3527, 3531.



*Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5695.

modern: Asymmetrische Katalyse → Verwendung chiraler Liganden

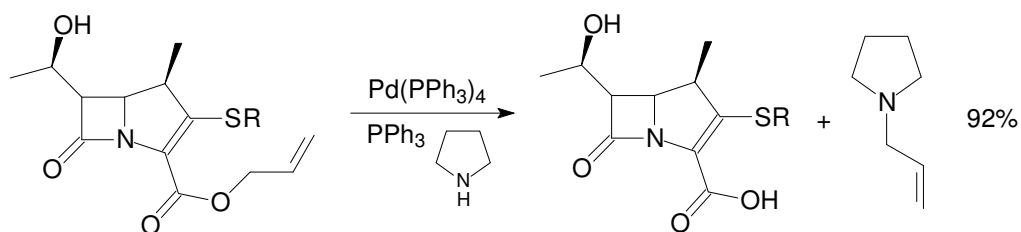
Beispiel:



*Angew. Chem.* **1993**, 105, 614; *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1769.

geht auch mit Heteronucleophilen

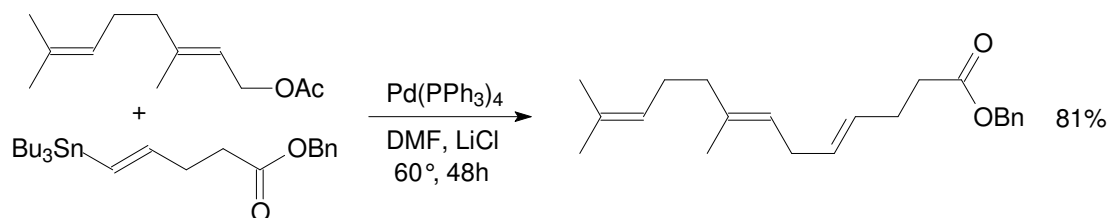
Beispiel: Allylschutzgruppen:



*Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4371.

- **Allylierung via Transmetallierung**

Beispiel:

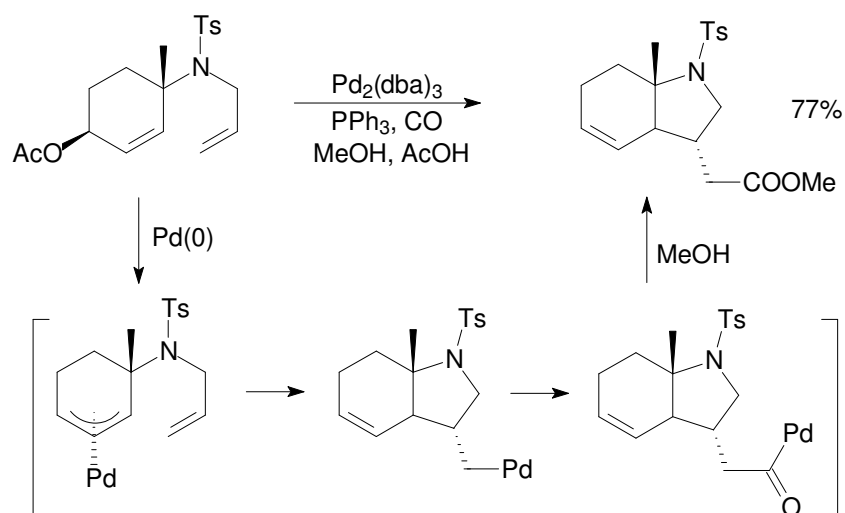


*J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3019.

- **$\pi$ -Allylkomplexe als Intermediate**

Leichte Insertion von Alkenen, Alkinen und CO in  $\pi$ -Allylkomplexe

Beispiel: Cyclisierungen



*J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 284.

# Literatur Übergangsmetallkatalyse

## Allgemeine Lehrbücher:

L. Hegedus: *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, Wiley-VCH

C. Elschenbroich, A. Salzer: *Organometallchemie*, Teubner

## Aktuelle Reviews :

### Reaktionen über Carbenkomplexe:

Catalytic enantioselective cyclopropanation of olefins using carbenoid chemistry, *Synthesis* **1997**, 137.

New aspects of catalytic asymmetric cyclopropanation, *Tetrahedron* **1998**, 54, 7919.

Recent advances in asym. catalytic metal carbene transformations, *Chem. Ber.* **1998**, 911.

Olefine carbonylation catalysis with cationic Palladium complexes, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, 130, 1557.

Catalytic applications of transition metals in organic synthesis, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1998**, 3637.

Ring closing metathesis of nitrogen containing compounds, *Aldrichimica Acta*, **1999**, 32, 75.

Olefine metathesis and beyond *Angew. Chem.*

### Kreuzkupplungen:

Palladium-catalyzed reactions of organotin compounds, *Synthesis* **1992**, 803.

The Stille reaction, *Organic Reactions*, **1997**, 50, 1.

The intramolecular Stille Rreaction, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1999**, 1235.

Recent advances in the cross coupling reactions of organoboron derivatives, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.

### Heck-Reaktionen:

Enantioselective Heck Reactions, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 270.

Heck-Reaktionen, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473.

### Allylische Alkylierungen / $\pi$ -Allylchemie:

Asym. transition metal catalyzed allylic alkylations, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.

Transition metal catalyzed carbocyclization in organic synthesis, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 635.

Allylic Amination, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1689.

Transition metal catalyzed cycloisomerizations, *Synlett*, **1998**, 1.