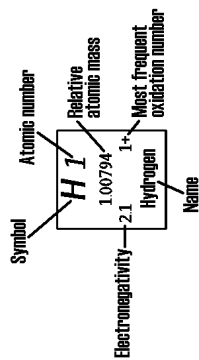


4	Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen	48
4.1	Allgemeines	49
4.1.1	Oxidationsstufen	49
4.1.2	Koordinative Sättigung, 18e ⁻ -Regel	49
4.1.3	Einteilung der Liganden	50
4.1.4	Bindungsmodelle	51
4.2	Mechanismen metallorganischer Reaktionen	52
4.2.1	Ligandenaustauschprozesse	52
4.2.2	Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung	53
4.2.3	Insertion / β -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) π -Komplexe	55
4.2.5	Transmetallierung	57
4.3	Synthetische Anwendungen	57
4.3.1	Synthetische Anwendungen von Übergangsmetallhydriden	57
	1) Homogene katalytische Hydrierung	57
	2) Hydrometallierung	61
4.3.2	Synthetische Anwendungen von σ -Komplexen	62
	a) C-M- σ -Komplexe durch Transmetallierung von Carbanionen	62
	b) C-M- σ -Komplexe durch Hydrometallierung	63
	c) σ -Komplexe durch oxidative Addition / Transmetallierung	65
	d) σ -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 π -Allyl-Komplexen	74
	Literatur zur Übergangskatalyse	77

Periodensystem der Elemente

		1 IA		2 IIA		3 IIIB		4 IVB		5 VB		6 VIB		7 VIIB		8 VIII		9 VIII		10 IB		11 IIB		12 IIB		13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA	
		H 1 1.00794 Hydrogen		He 2 4.002602 Helium		Li 3 6.941 Lithium		Be 4 9.012182 Beryllium		B 5 10.811 Boron		C 6 12.011 Carbon		N 7 14.00674 Nitrogen		O 8 15.9994 Oxygen		F 9 18.9984032 Fluorine		Ne 10 20.1797 Neon		Na 11 22.989768 Natrium		Mg 12 24.3050 Magnesium		Al 13 26.981539 Aluminium		Si 14 28.0855 Silicon		P 15 30.973762 Phosphorus		S 16 32.066 Sulfur		Cl 17 35.4527 Chlorine		Ar 18 39.948 Argon	
		K 19 39.0983 Kalium		Ca 20 40.078 Calcium		Sc 21 44.955910 Scandium		Ti 22 47.88 Titanium		V 23 50.9415 Vanadium		Cr 24 51.9961 Chromium		Mn 25 54.93805 Manganese		Fe 26 55.847 Eisen		Co 27 58.9332 Cobalt		Ni 28 58.6934 Nickel		Cu 29 63.546 Kupfer		Zn 30 65.39 Zink		Ga 31 69.723 Gallium		Ge 32 72.61 Germanium		As 33 74.92159 Arsenic		Se 34 78.96 Selenium		Br 35 79.904 Bromine		Kr 36 83.80 Krypton	
		Rb 37 85.4678 Rubidium		Sr 38 87.62 Strontium		Y 39 88.90585 Yttrium		Zr 40 91.224 Zirkonium		Nb 41 92.90638 Niobium		Mo 42 95.94 Molybdänium		Tc 43 98.9063 Technetium		Ru 44 101.57 Ruthenium		Rh 45 102.9055 Rodium		Pd 46 107.8682 Palladium		Ag 47 107.8682 Silber		Cd 48 112.411 Cadmium		In 49 114.82 Indium		Sn 50 118.71 Zinn		Sb 51 121.757 Antimon		Te 52 127.60 Tellurium		I 53 126.90447 Jodine		Xe 54 131.29 Xenon	
		Cs 55 132.90543 Cäsium		Ba 56 137.327 Barium		La 57 138.9055 Lanthanum		Hf 72 178.49 Hafnium		Ta 73 180.9479 Tantalum		W 74 183.85 Wolfram		Re 75 186.207 Rhenium		Os 76 190.2 Osmium		Ir 77 192.22 Iridium		Pt 78 195.08 Platin		Au 79 196.96654 Gold		Hg 80 200.59 Quecksilber		Tl 81 204.3833 Thallium		Pb 82 207.2 Blei		Bi 83 208.98037 Bismut		Po 84 209 Polonium		At 85 209 Astatin		Rn 86 222.0176 Radon	
		Fr 87 223.0197 Francium		Ra 88 226.0254 Radium		Ac 89 227.0278 Actinium		Rf 104 261.11 Rutherfordium		Db 105 262.11 Dubnium		Sg 106 263.12 Seaborgium		Bh 107 262.12 Bohrium		Hs 108 264 Hassium		Mt 109 266.1378 Meitnerium		Uun 110 269 Ununium		Uuu 111 272 Ununium		Uu 112 277 Ununbium		Uuq 114 289 Ununquadium		Uuh 116 289 Ununhexium		Uuo 118 293 Ununoctium							



		6		7	
		Ce 58 140.115 Cerium		Pr 59 140.90765 Praseodymium	
		Nd 60 144.24 Neodymium		Pm 61 144.9127 Promethium	
		Sm 62 150.36 Samarium		Eu 63 151.965 Europium	
		Gd 64 157.25 Gadolinium		Tb 65 168.92534 Terbium	
		Dy 66 162.50 Dysprosium		Ho 67 164.93032 Holmium	
		Er 68 167.26 Erbium		Tm 69 168.93421 Thulium	
		Yb 70 173.04 Ytterbium		Lu 71 174.967 Lutetium	
		Fm 100 257.0951 Fermium		Md 101 258.01 Mendelevium	
		Es 99 252.03 Einsteinium		Fm 100 257.0951 Fermium	
		Cf 98 251.0796 Californium		Es 99 252.03 Einsteinium	
		Bk 97 247.0703 Berkelium		Cf 98 251.0796 Californium	
		Cm 96 247 Curium		Bk 97 247.0703 Berkelium	
		Am 95 243.0614 Americium		Cm 96 247 Curium	
		Pu 94 244.0642 Plutonium		Am 95 243.0614 Americium	
		Np 93 237.04271 Neptunium		Pu 94 244.0642 Plutonium	
		Th 90 232.0381 Thorium		Pa 91 231.03588 Protactinium	
		U 92 238.0289 Uranium		Np 93 237.04271 Neptunium	

frühe Übergangsmetalle
 hauptsächlich stöchiometrisch → Carbonylreaktionen
 katalytische Prozesse → Sharmless-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.

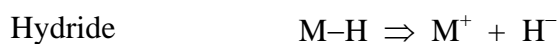
Für Verständnis wichtig:

- 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

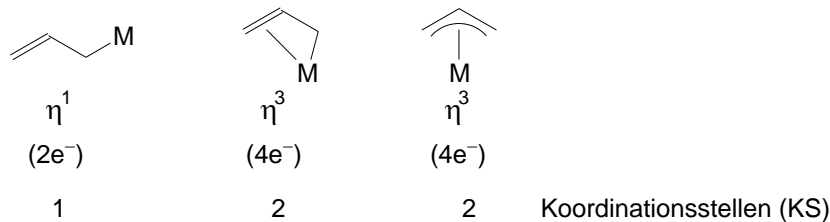
formal 3 Familien: Anionen, Neutralliganden, (Kationen) → Oxidationsstufen-Formalismus

Anionische Liganden:

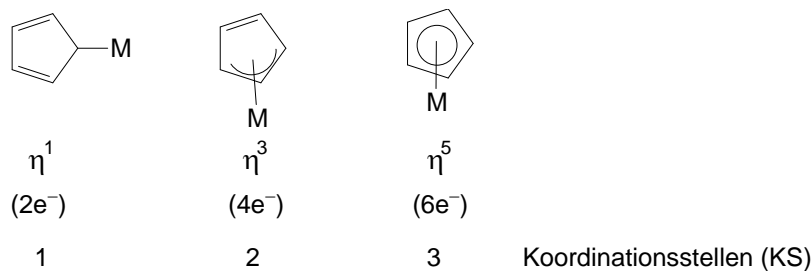
Donorfähigkeit: $R^- > Ar^- > H^- > R-CO^- > X^-$ ($X^- = Hal^-, CN^-$)

Liganden mit mehreren funktionellen Gruppen → Mehrelektronenliganden

Beispiel: Allylgruppe $C_3H_5^-$



Beispiel: Cyclopentadienyl-Ligand $C_5H_5^-$



Neutral-Liganden:

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

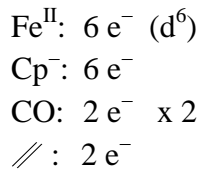
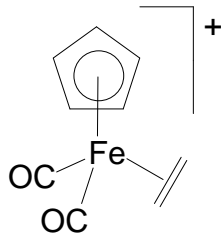
Beispiel: CO, Olefine, Isonitrile: gute π -Akzeptoren → erniedrigen Elekt.-dichte am Metall

Kationische Liganden:

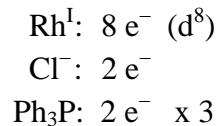
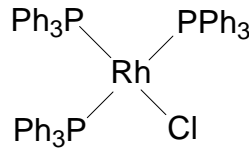
sehr selten, Bsp: NO^+ → Nitrosylkomplexe

Abzählen der Elektronen:

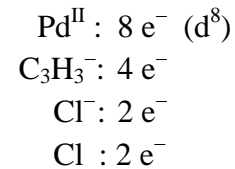
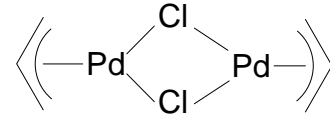
Beispiele:



$18 e^-$
 (gesättigt)



$16 e^-$
 (ungesättigt)



$16 e^-$
 (ungesättigt)

$18 e^-$ -Komplexe: koordinativ gesättigt \rightarrow unreaktiv

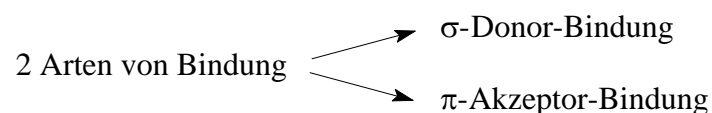
$16 e^-$ -Komplexe: koordinativ ungesättigt \rightarrow reaktiv

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 \rightarrow Bindung



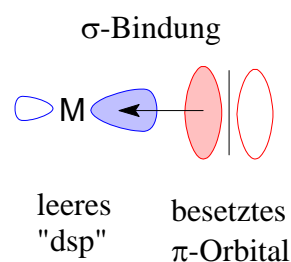
σ -Donorbindungen:

- bei Liganden mit freien e^- -Paaren (R_3P , R_3N , H^- , R^-)

sp^n -Hybrid_{Ligand} + „dsp“-Hybrid_{Metall} \rightarrow erhöht e^- -Dichte am Metall

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

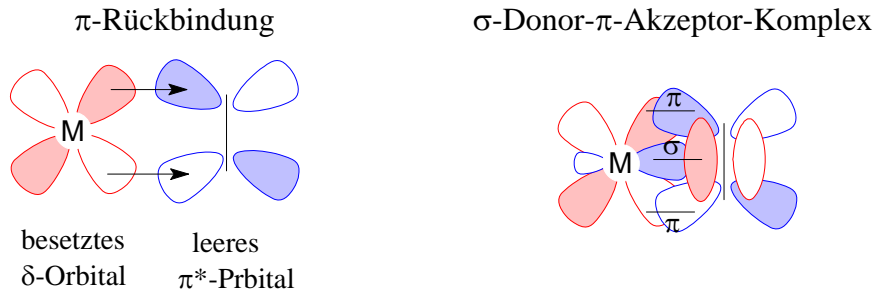
sowohl σ -Donor als auch π -Akzeptor



π -Akzeptorbindungen: 2 Arten

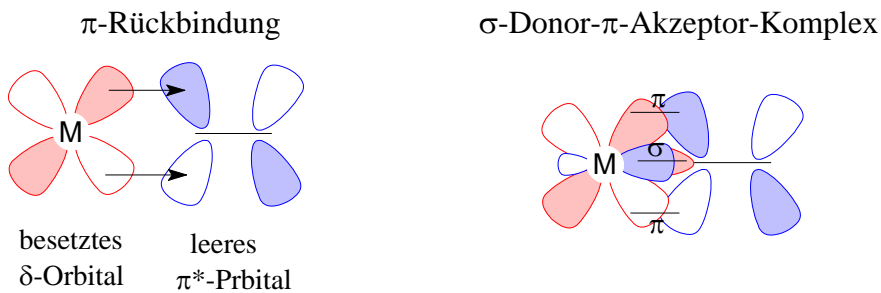
a) seitengebundene (side-on) Akzeptoren

Beispiel: Alkene, Alkin



b) endgebunden (edge-on) Akzeptoren

Beispiel: CO, RNC

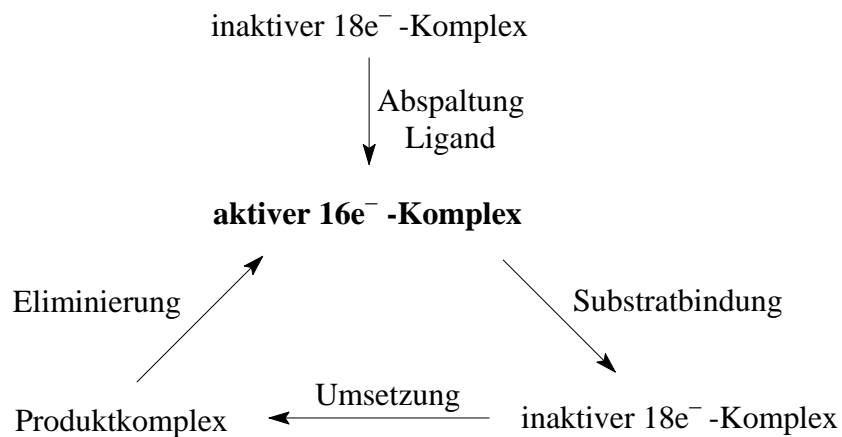


4.2 Mechanismen metallorganischer Reaktionen

4.2.1 Ligandenaustauschprozesse

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

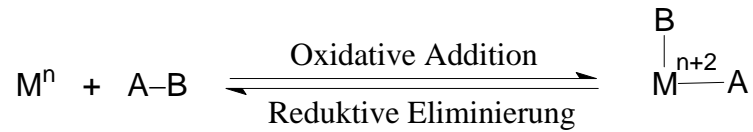
Beispiel:



4.2.2 Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung

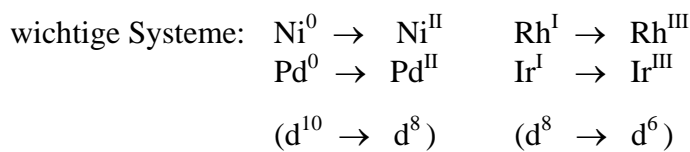
Grundlage: Leichter Wechsel der Oxidationsstufe am Metall

Prinzip:



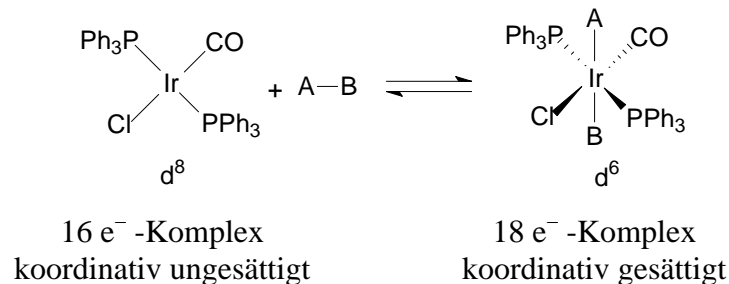
Vorteil: Es müssen nicht unbedingt dieselben Reste reaktiv entfernt werden die zuvor oxidativ addiert wurden!

→ 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, R₃Si-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

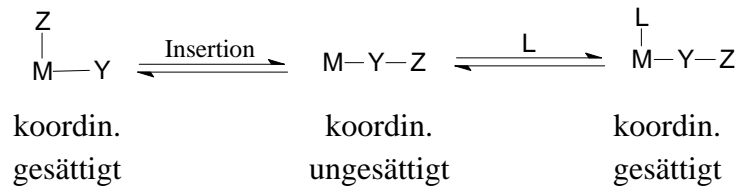
→ Grundlage der meisten C-C-Knüpfungen

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

4.2.3 Insertion / β -Hydrideliminierung

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

Prinzip:

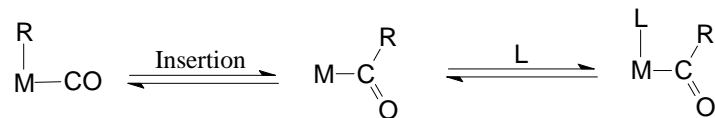


Für Z = H, Alkyl wird neue C-H bzw. C-C-Bindung gebildet \rightarrow reversibel
 Besitzt Z chirales Zentrum \rightarrow Konfigurationserhalt

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

Carbonylierung, mit Z = H: Hydroformylierung

Rückreaktion: Decarbonylierung



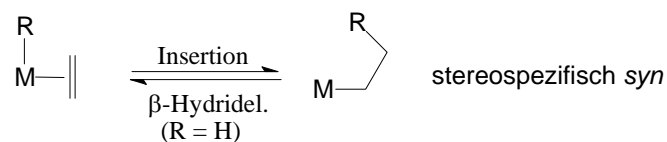
Wanderungstendenz: η^1 -Allyl \geq Et > Me > PhCH₂ > Vinyl \geq Aryl \sim ROCH₂ > HOCH₂

b) Alken-Insertion:

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

Rückreaktion: β -Hydrideliminierung (für R = H)

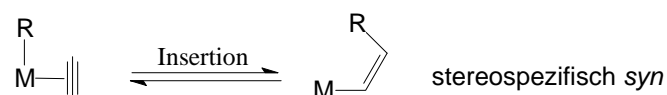
\rightarrow Zersetzung von Alkylmetall-Komplexen



Wanderungstendenz: H \gg R, Vinyl, Aryl > RCO \gg RO, R₂N

c) Alkin-Insertion:

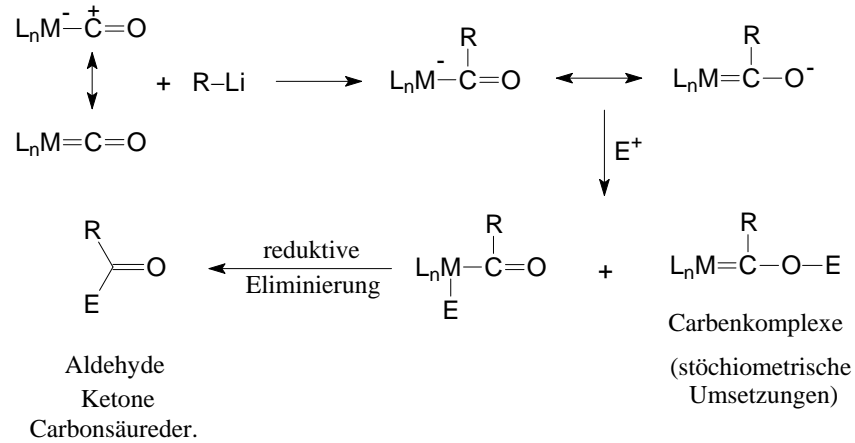
analog:



4.2.4 Nucleophiler Angriff an koordinierten Liganden

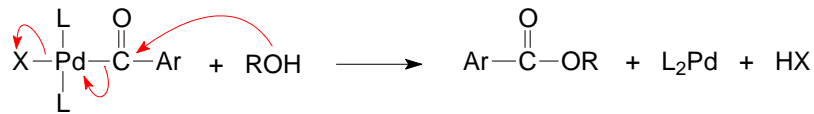
Angriff an ungesättigten Verbindungen sehr wichtiger Prozess

a) Carbonylkomplexe (Angriff am CO von Carbonylkomplexen)



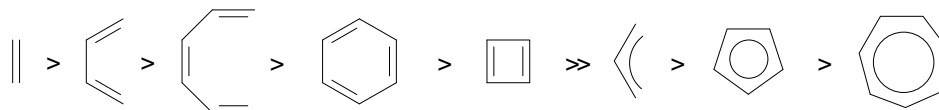
b) Acylkomplexe Schlüsselschritt vieler Metall-katalysierter Acylierungsreaktionen

Beispiel:



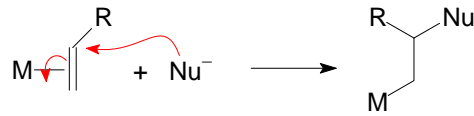
c) π -Komplexe extrem wichtig

Reaktivität koordinierter Liganden:



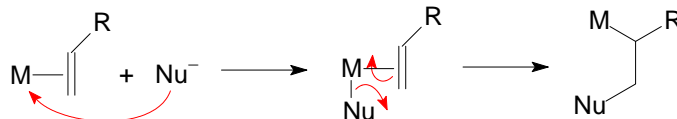
• **Alken-Komplexe** (η^2 -Komplexe)

- *anti*-Addition:



Bildung einer C–M und C–Nu-Bindung

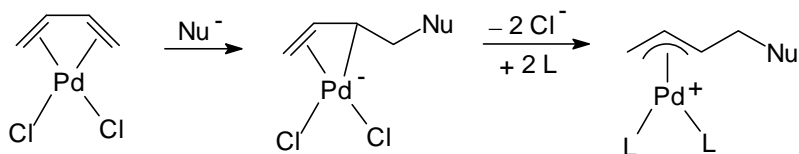
-*syn*-Addition: bei Cl^- , AcO^- , R^- möglich



• **Dien-Komplexe** (η^4 -Komplexe)

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

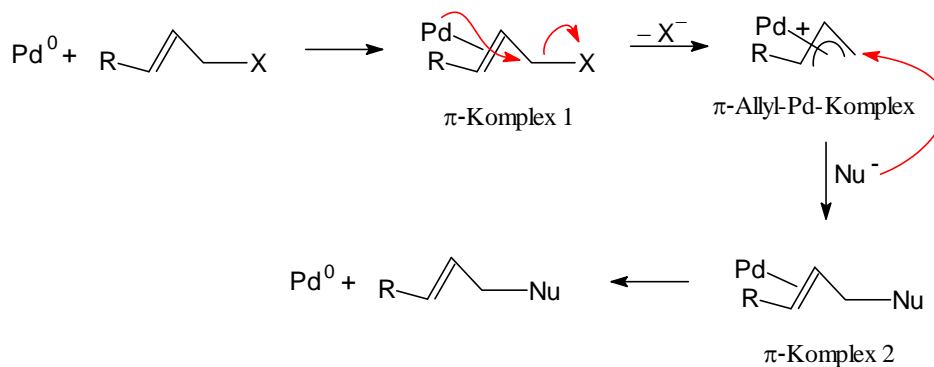
Prinzip:



• **π -Allyl-Komplexe** (η^3 -Komplexe)

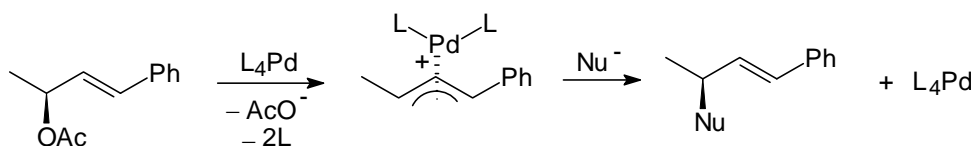
sehr wichtig \rightarrow Pd-Chemie

Prinzip:



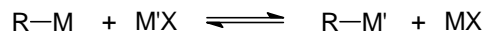
optisch aktive Substrate: Retention (2x Inversion)

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.)

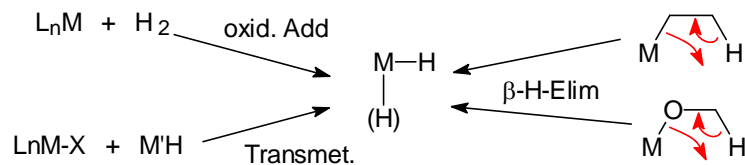
Übertragung zweier Reste R und R' auf ein ÜM → Kreuzkupplung durch red. Eliminierung
Transmetallierung in Regel geschwindigkeitsbestimmender Schritt

4.3 Synthetische Anwendungen

4.3.1 Synthetische Anwendungen von Übergangsmetallhydriden

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

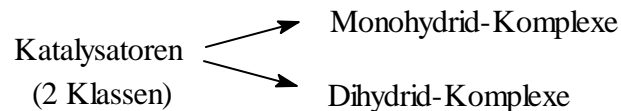
Herstellungsverfahren:



a) Homogene katalytische Hydrierung

Oxidative Addition von H_2

homogene Hydrierung empfindlicher und selektiver als heterogene Hydrierung



→ unterschiedliche Reaktivität und Selektivität

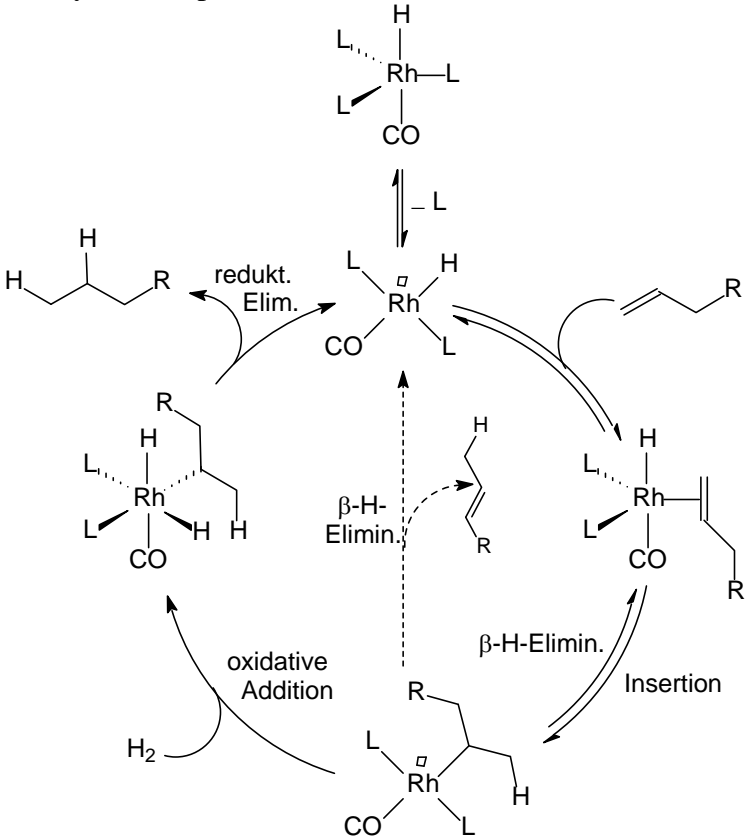
- **Monohydridkomplexe**

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

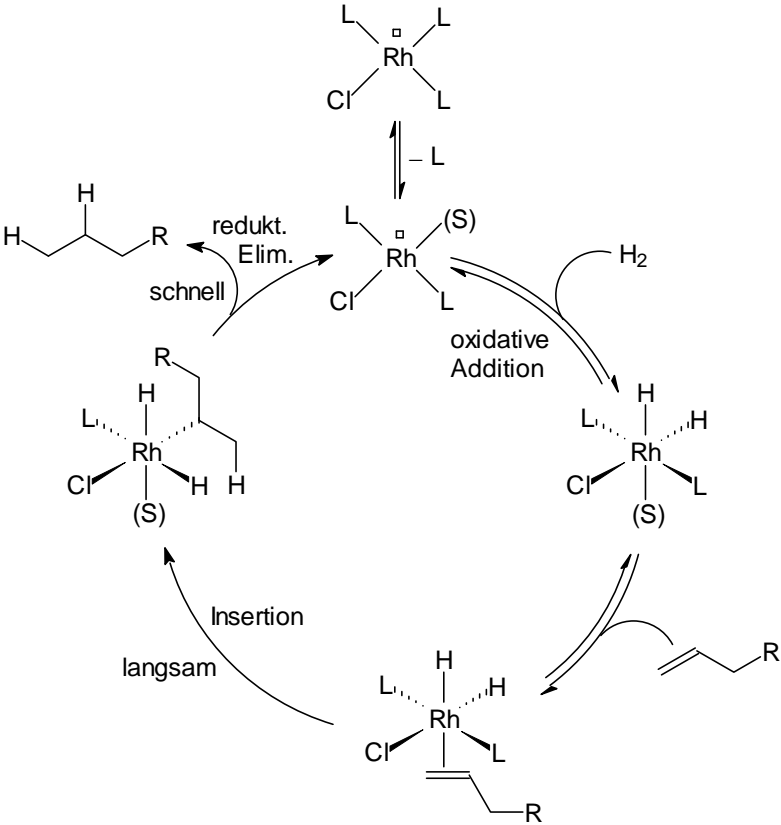
- **Dihydridkomplexe** genereller anwendbar, besser untersucht

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

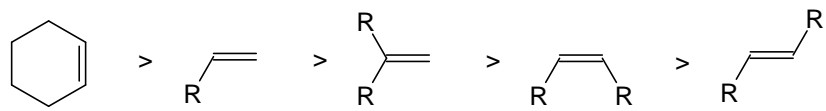
Katalysezyklus: Monohydridkomplexe



Katalysezyklus: Dihydridkomplexe (vereinfacht)

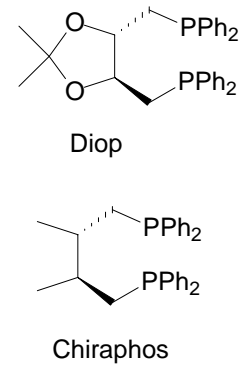
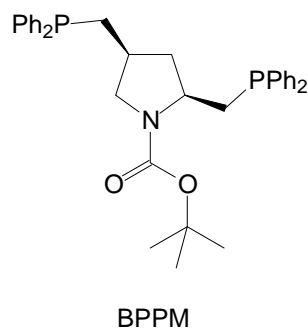
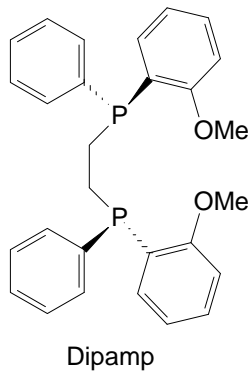


Reaktivität der Alkene:

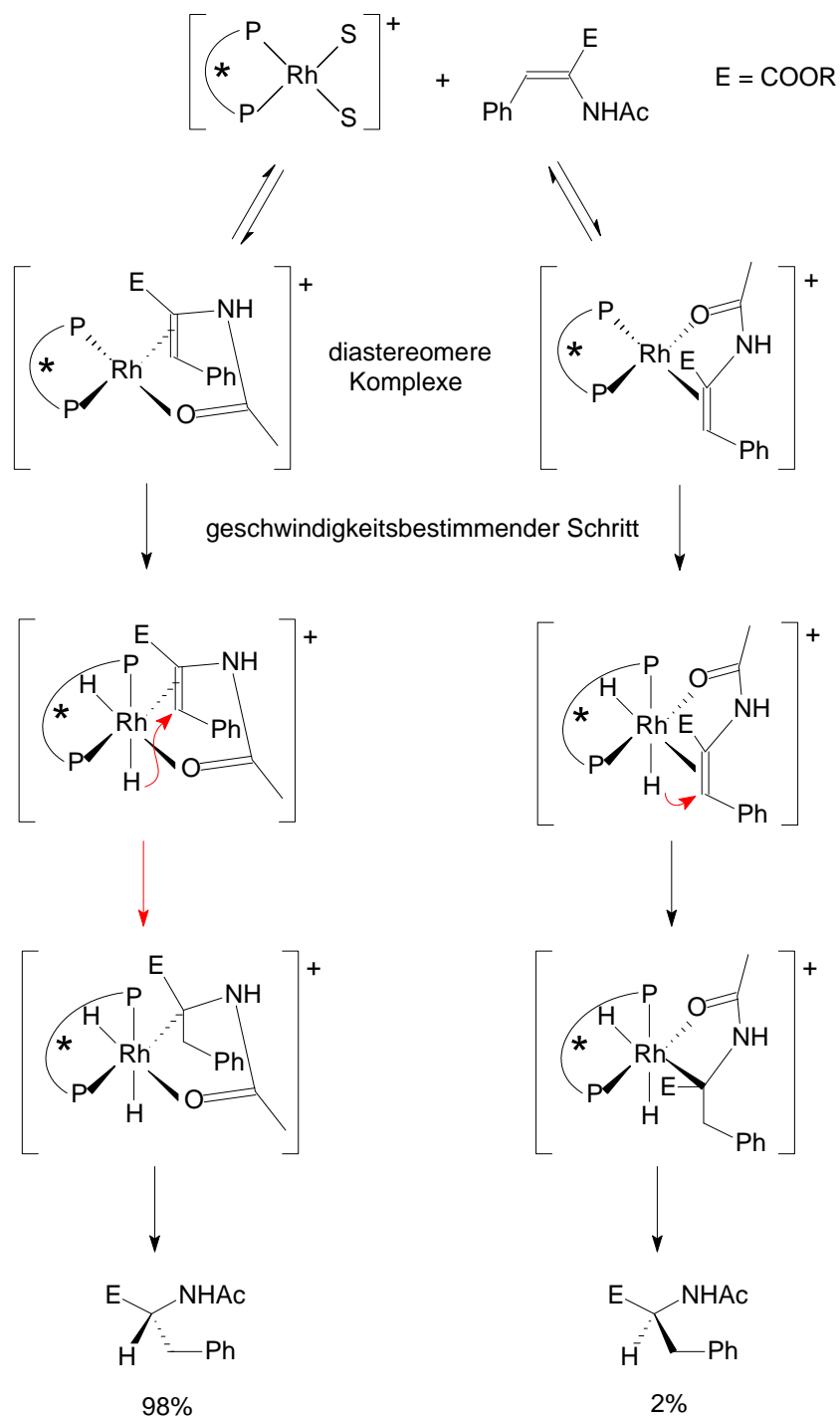


asymmetrische Hydrierungen:

Verwendung chiraler Liganden



Beispiel: Synthese von Aminosäuren



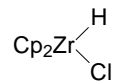
Vorraussetzung für hohe ee's:

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

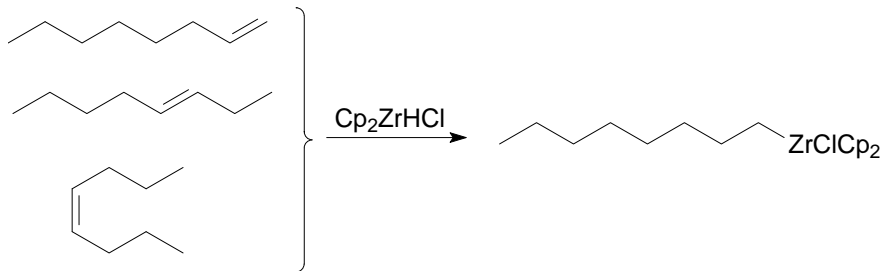
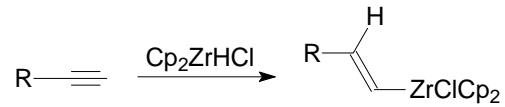
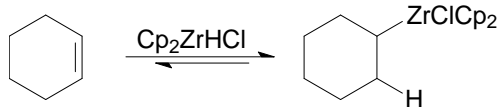
b) Hydrometallierung

Hydrozirkonierung

Schwartz Reagenz



Beispiele:

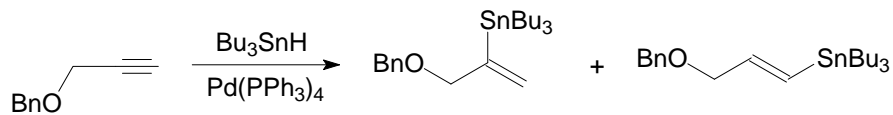


Angew. Chem. **1976**, 88, 402.

Hydrostannylierung

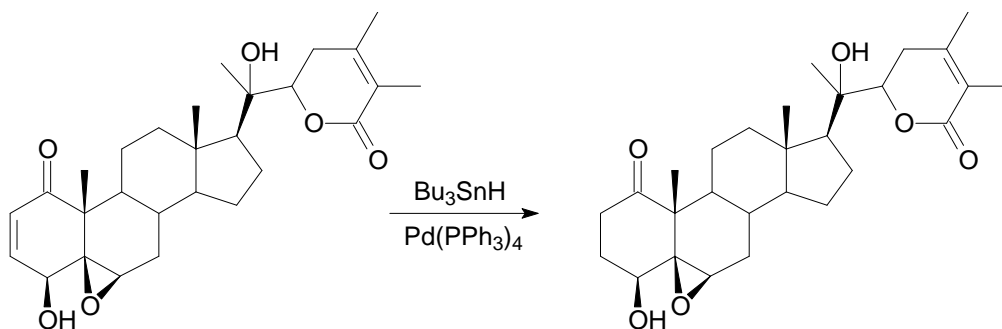
Alkine: stereospezifische *syn*-Addition, aber Gemisch von Regioisomeren

Beispiele:



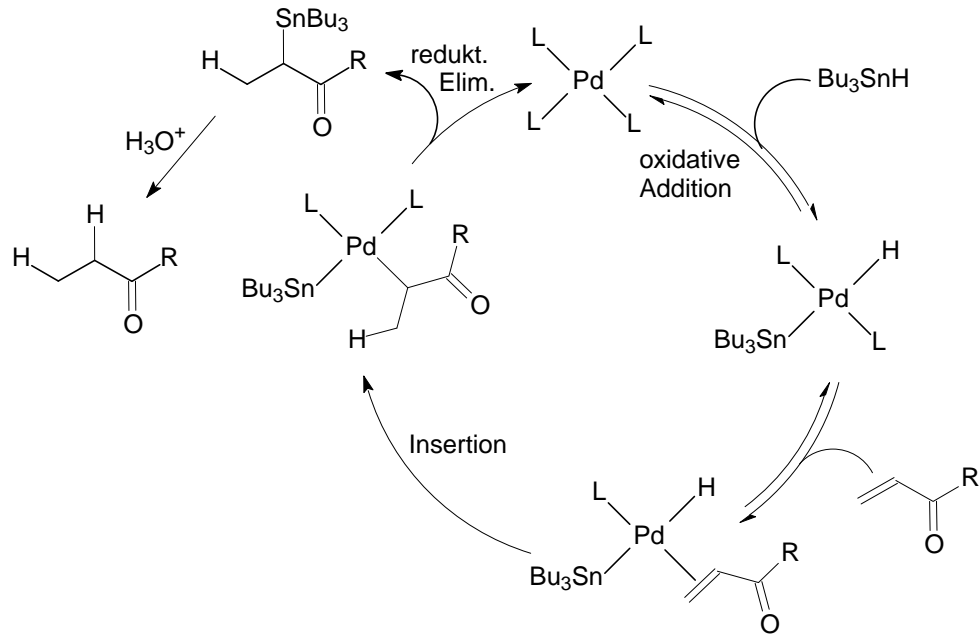
J. Org. Chem. **1990**, 55, 1867.

Vinylstannane: wichtige Substrate für Kreuzkupplungsreaktionen (Stille-Kupplungen)
geht auch mit Alkene und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen



Tetrahedron Lett. **1982**, 477.

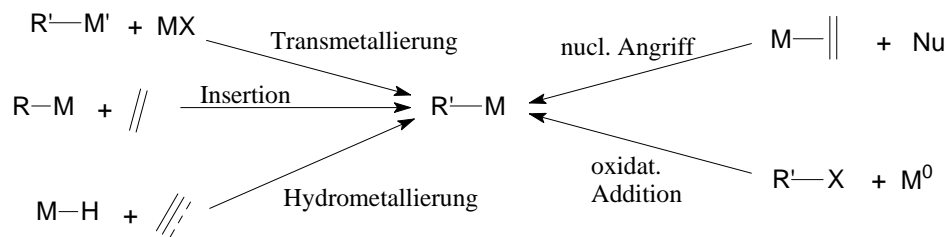
Mechanismus:



4.3.2 Synthetische Anwendungen von σ -Komplexen

enthalten Metall-C- σ -Bindung

Herstellung:

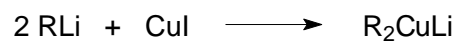


teilweise auch Kombinationen

a) C-M- σ -Komplexe durch Transmetallierung von Carbanionen (Li, Mg)

wichtig: Chemie der Kupferverbindungen (Cuprate)

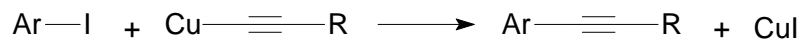
Gilman-Cuprate:



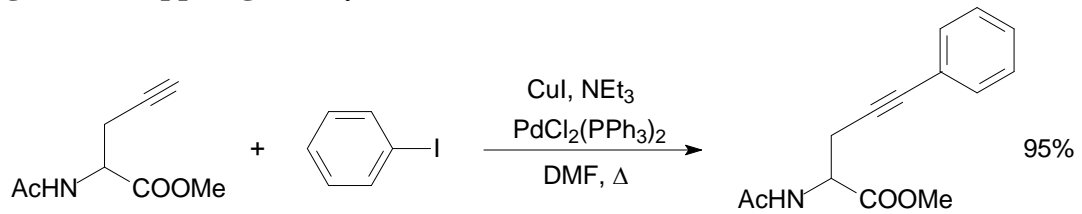
wichtige Umsetzungen: 1,4-Additionen, Epoxidöffnungen, mit Säurechloriden \rightarrow Ketonen
aber alle stöchiometrisch!

Kreuzkupplungen:

Beispiel: Stephens-Castro-Kupplung (ebenfalls stöchiometrisch)

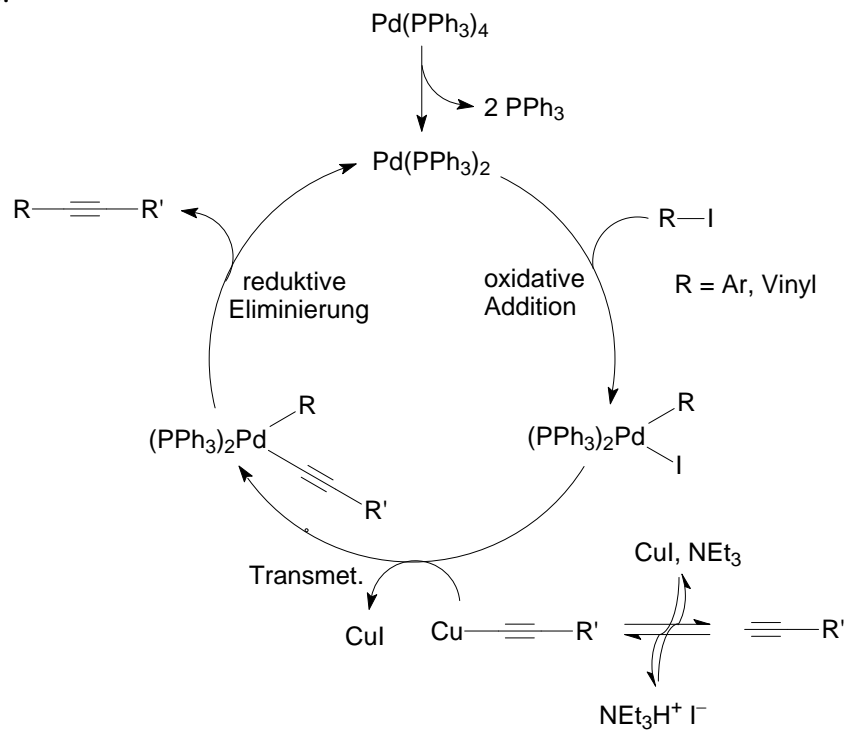


Sonagashira-Kupplung: Katalytisch in Cu und Pd

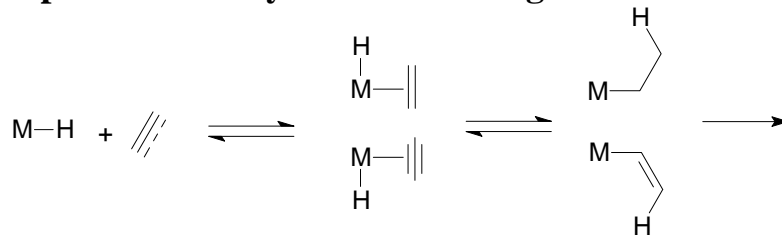


Tetrahedron **1992**, 48, 3239.

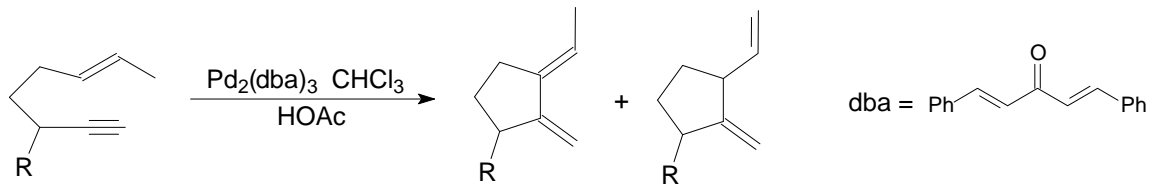
Mechanismus:



b) C-M- σ -Komplexe durch Hydrometallierung

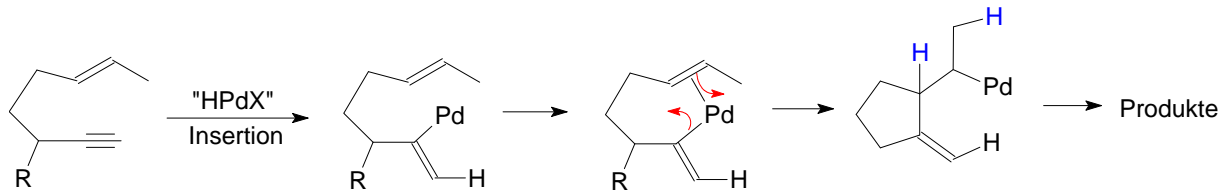


Beispiel: Pd-katalysierte Cycloisomerisierung von Eninen



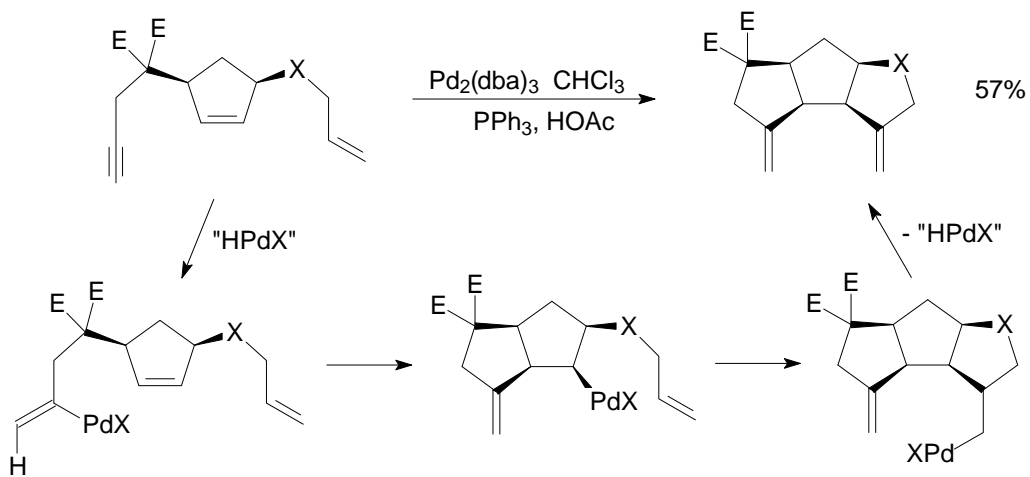
J. Am. Chem. Soc. **1991**, *113*, 636.

Mechanismus:

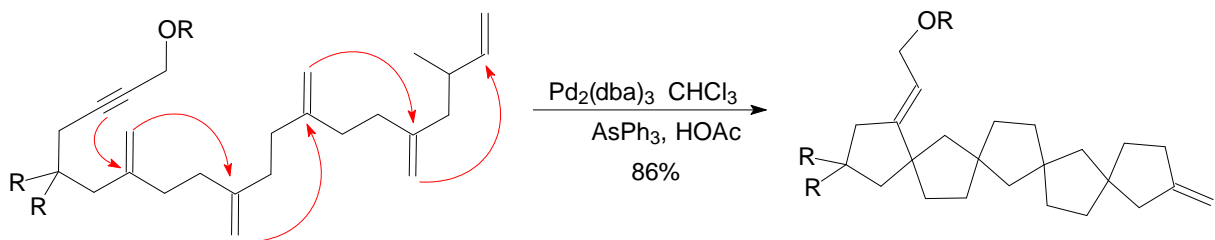


Addition und Eliminierung von Pd-H erfolgt stereospezifisch *syn* (*cis*)

Beispiele: Mehrfachcyclisierung



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

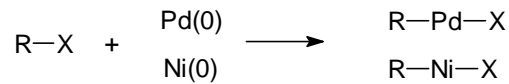


J. Am. Chem. Soc. **1991**, *113*, 701; **1993**, *115*, 9421.

c) σ -Komplexe durch oxidative Addition / Transmetallierung

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

wichtiger Prozess:

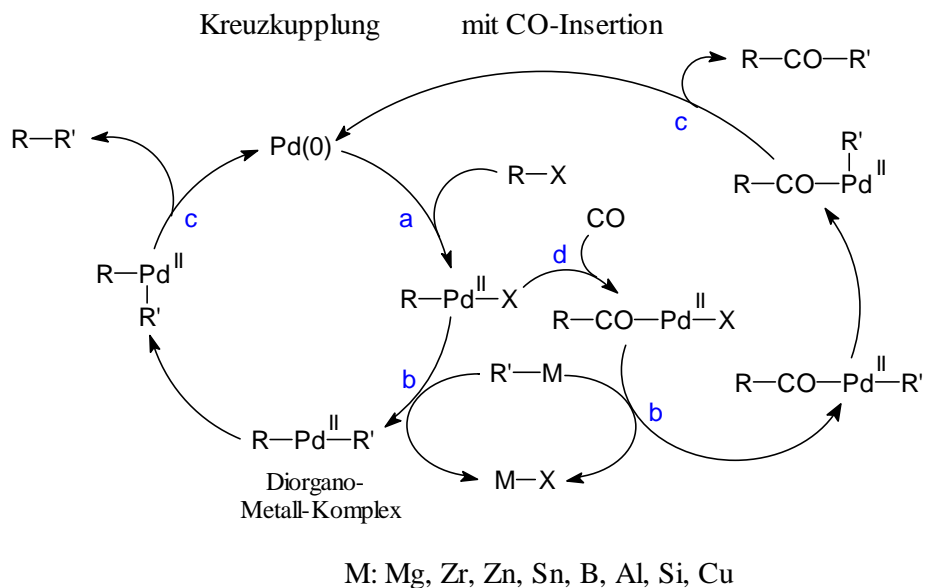


Nur Aryl- und Vinylhalogenide → Retention

Alkylhalogenide → σ -Alkylkomplex → β -Hydrideleminierung

Reaktivität: I > OTf > Br >> Cl

Mechanismus und Reaktionsmöglichkeiten:



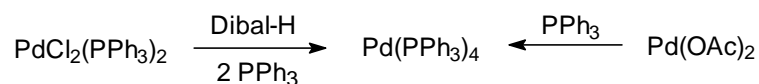
Teilschritte:

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

extrem gut entwickelt: Pd(0)-katalysierte Kupplungen

Katalysator: Pd(PPh₃)₄ oder in situ z.B. aus Pd₂(dba)₃ und PPh₃

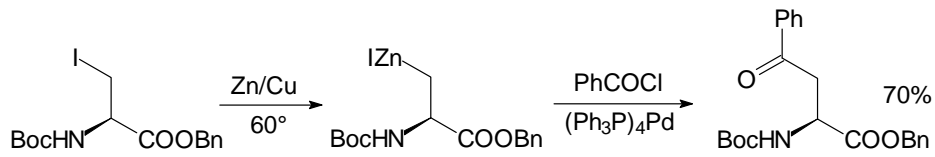
bzw. Reduktion:



- Zink: Negishi-Kupplung**

Zinkorganyle transmetallieren sehr gut → auch funktionalisierte Substrate

Beispiel:

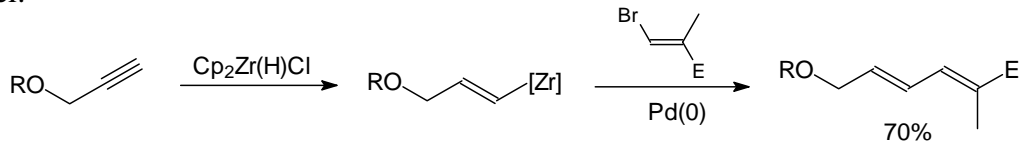


J. Org. Chem. **1992**, 57, 3398.

- Zirkonium: Negishi-Kupplung**

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

Beispiel:



Tetrahedron Lett. **1978**, 1027.

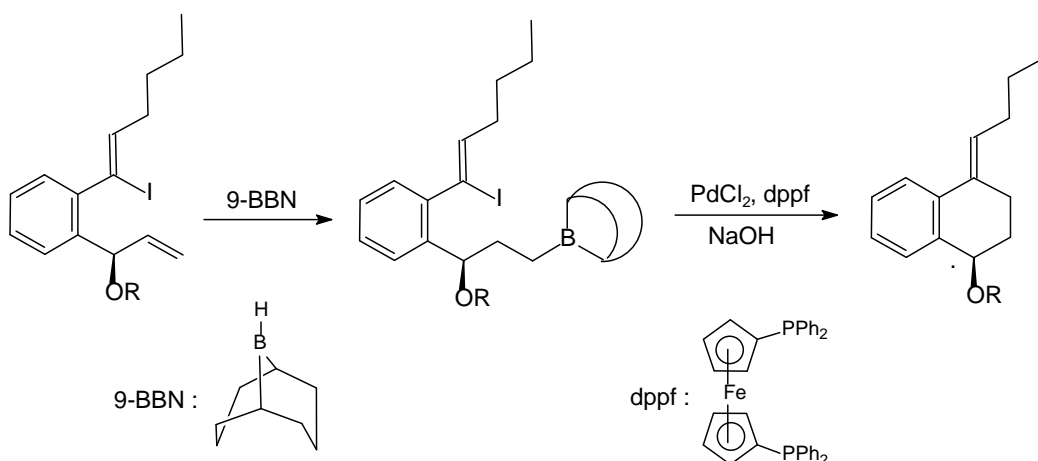
endständige Zr-Verbindungen koppeln gut, interne koppeln nicht.

- Bor: Suzuki-Kupplung**

Bororganyle durch Hydroborierung

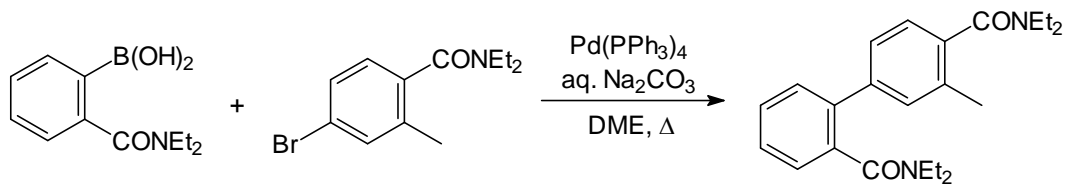
Transmetallierung B → Pd zuerst problematisch Abhilfe: Umsetzung im Basischen

Beispiel:



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

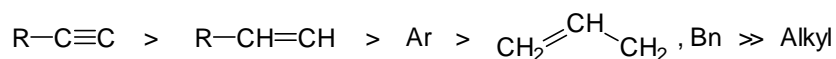
ebenfalls gut: aromatische Boronsäuren → Herstellung funktionalisierter Aromaten



• **Zinn: Stille Kupplung**

eine der besten Methoden → viele Anwendungen

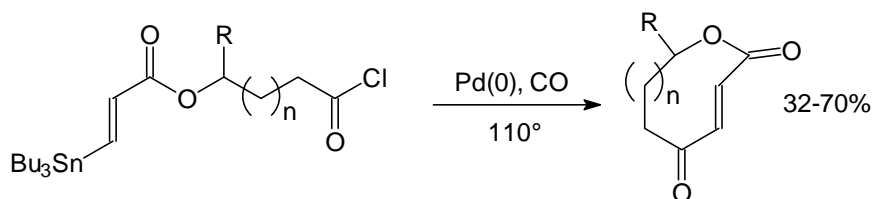
Transmetallierung:



Vinylzinn: Konfigurationserhalt Allylzinn: Allylumlagerung

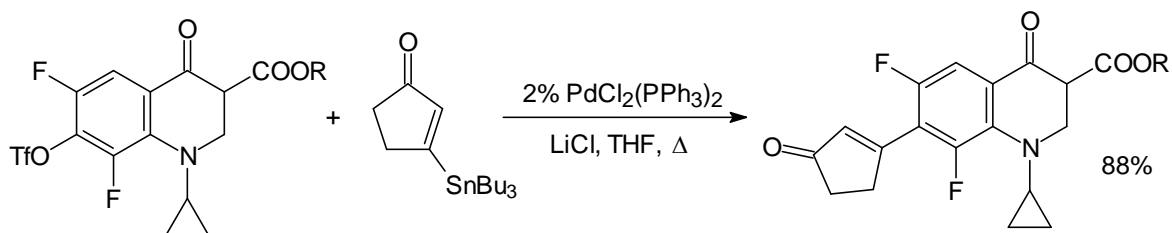
Prinzipiell lassen sich alle Substrate kuppeln, die oxidativ an Pd addieren.

Beispiel: Säurechloride



Tetrahedron **1992**, 48, 2957.

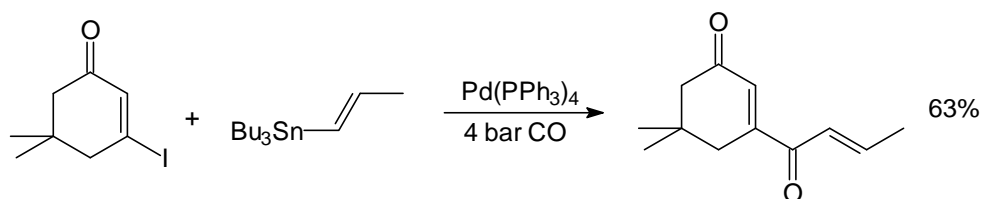
Beispiel: Vinyl-, Aryliodide und -triflate



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

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Transmetallierung → Koppeln mit Carbonylierung

Beispiel:



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

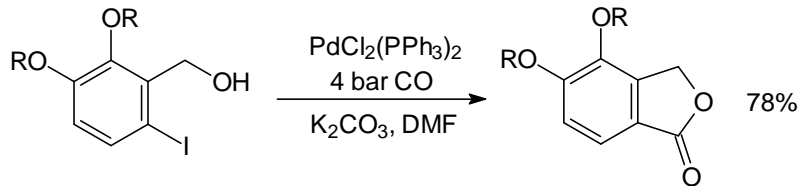
d) σ -Komplexe durch oxidative Addition / Insertion

- **CO-Insertion:**

geht sehr gut (auch bei Normaldruck) auch intramolekular

→ eine der besten Methoden um Carbonylgruppe einzuführen.

Beispiel:

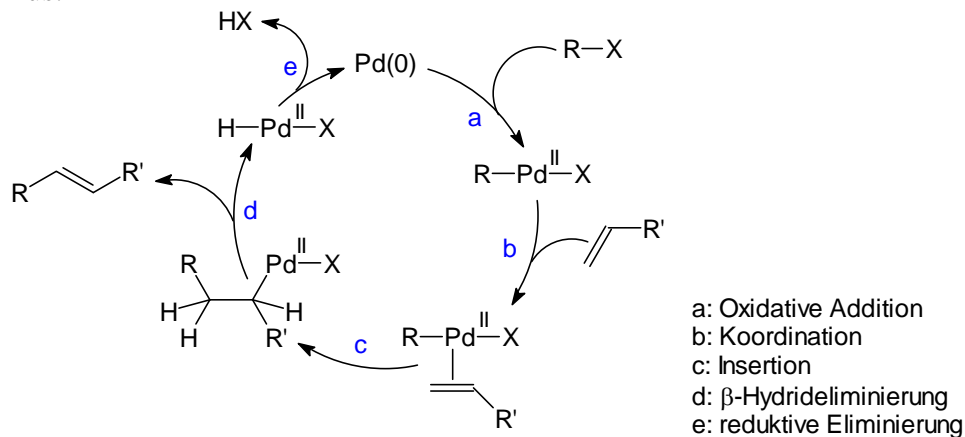


J. Org. Chem. **1982**, 47, 3630.

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

im Prinzip analog, Alkene etwas weniger reaktionsfähig

Mechanismus:



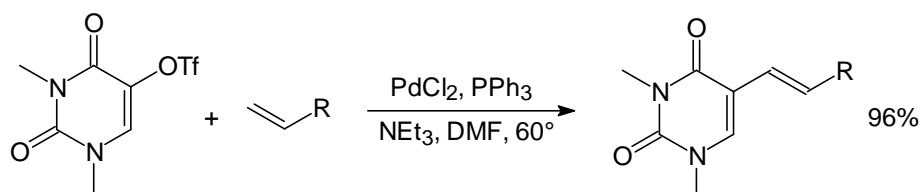
Insertion: schwierigster Schritt

verläuft *cis* selektiv ebenso wie β -H-Eliminierung → Regioselektivität bei cyclischen Sys.

Katalyator: entweder Pd(0) oder Pd(II) mit Reduktionsmittel (PPh_3)

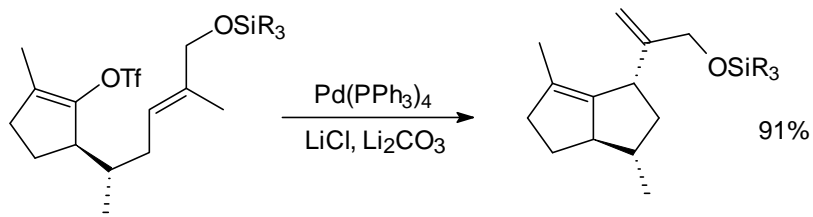
Reaktion toleriert viele funktionellen Gruppen → breite Anwendung

Beispiel:



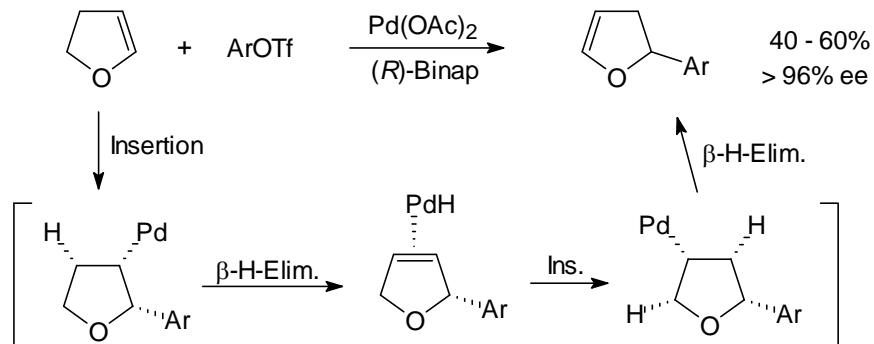
Heterocycles **1987**, 26, 355.

Beispiel: intramolekulare Variante



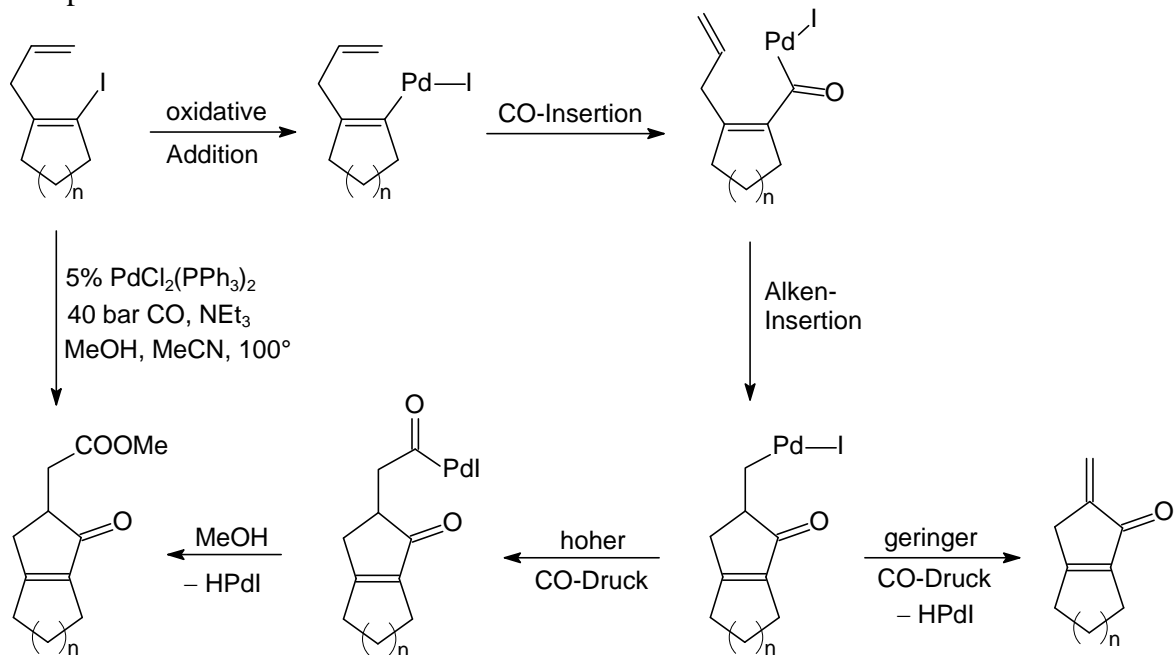
Acta. Chem. Scand. **1992**, 46, 597.

Beispiel: asymmetrische Variante

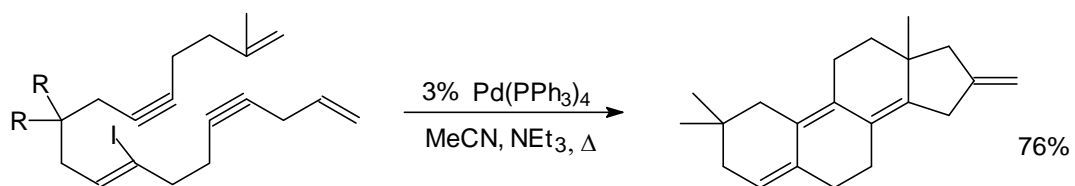


Tetrahedron Lett. **1992**, 33, 1485

Beispiel: Dominoreaktionen



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



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

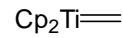
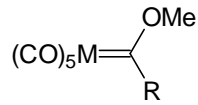
4.3.3 Synthetische Anwendungen von Carbenkomplexen

2 Typen:

Fischer-Carbene

Schrock-Carbene

Beispiele:



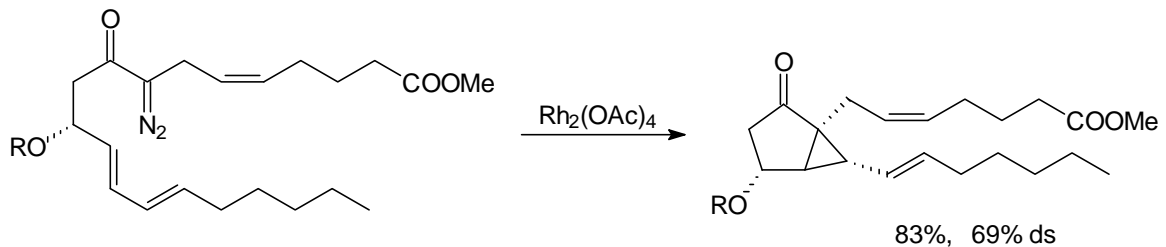
elektrophile Carbene
Heteroatom subst.

nucleophile Carbene
Olefinierung (\rightarrow)

• ÜM-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen

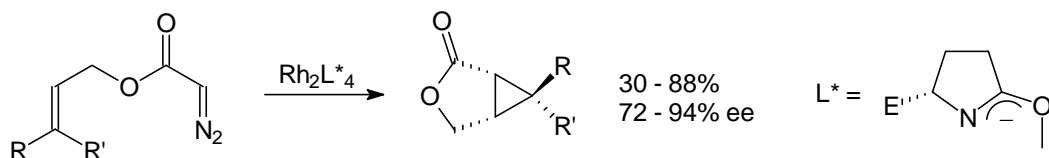
Katalysatoren: Cu(I)- und Pd(II)-Salze, Rh(OAc)₄

Beispiel: Cyclopropanierung



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

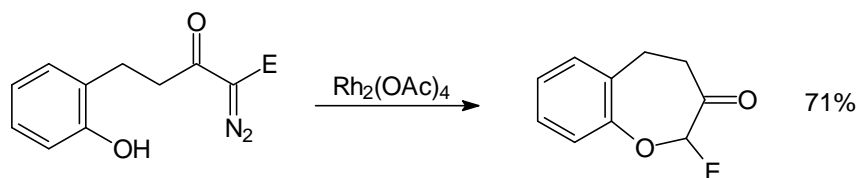
Beispiel: asym. Cyclopropanierung



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

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

Beispiel:

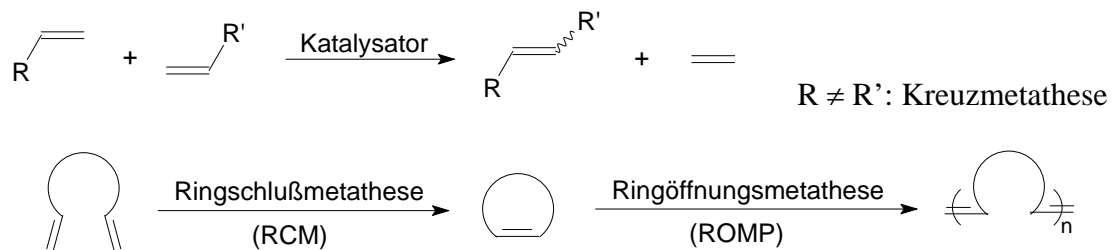


J. Chem. Soc. Perkin 1 **1988**, 1417.

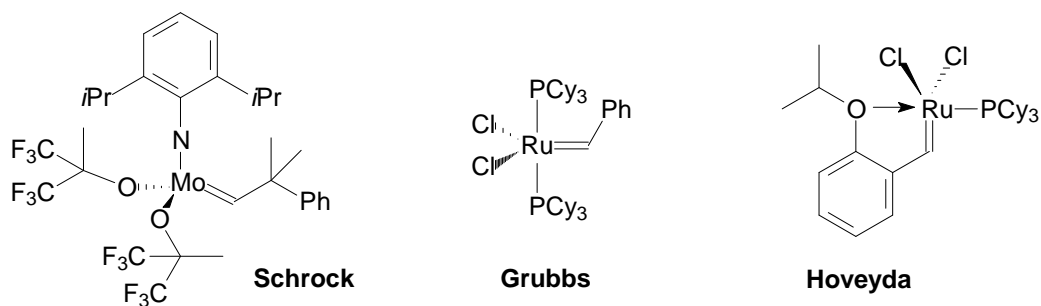
- **Metathese**

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

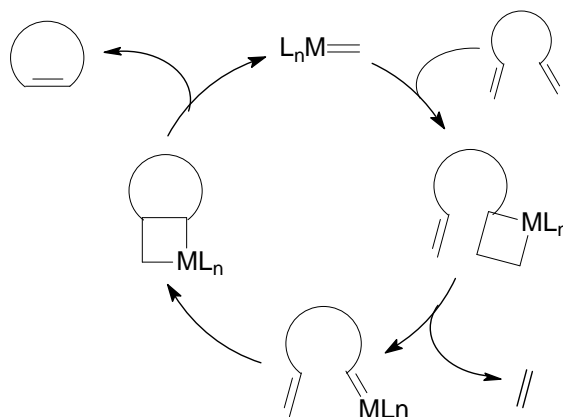
Prinzip:



gängige Katalysatoren:

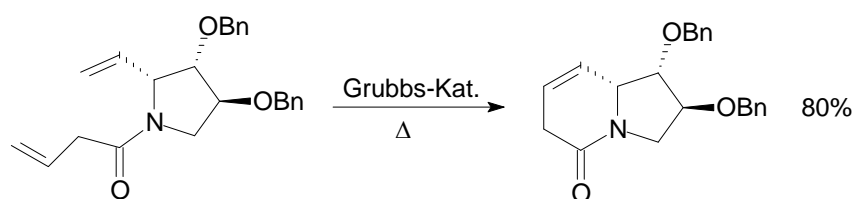


Mechanismus: Ringschlussmetathese



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

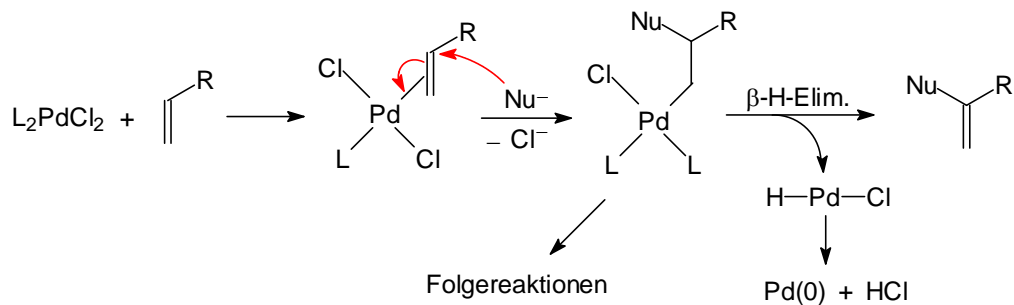
Nucl. Angriff an coord. Alken fundamenteller Prozess

wichtige Metalle: Fe → stöchiometrisch, Pd → katalytisch

- Alken-Komplexe**

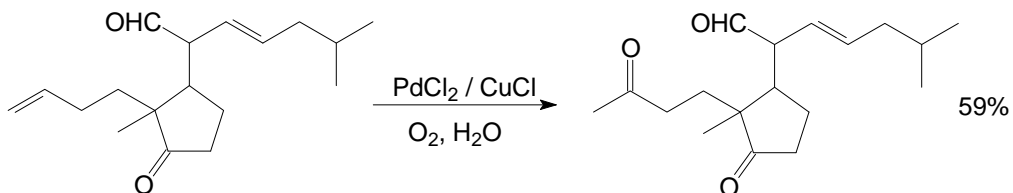
Katalysatoren: PdCl₂-Komplexe (MeCN, PhCN)

Prinzip:

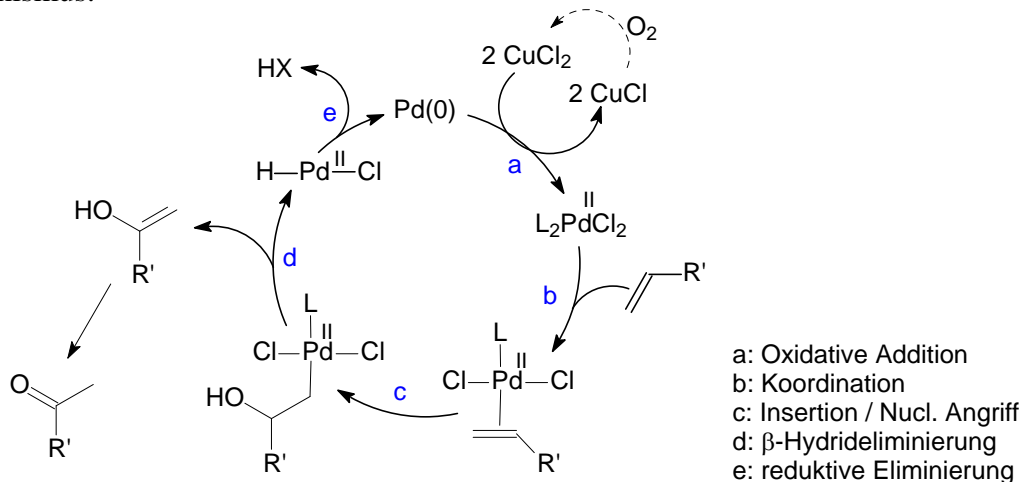


Beachte: Pd(II) nötig für Koordination. Nach nucl. Angriff entsteht Pd(0) → Reoxidation

Beispiel: Wacker-Oxidation (Nucl. Addition von H₂O)



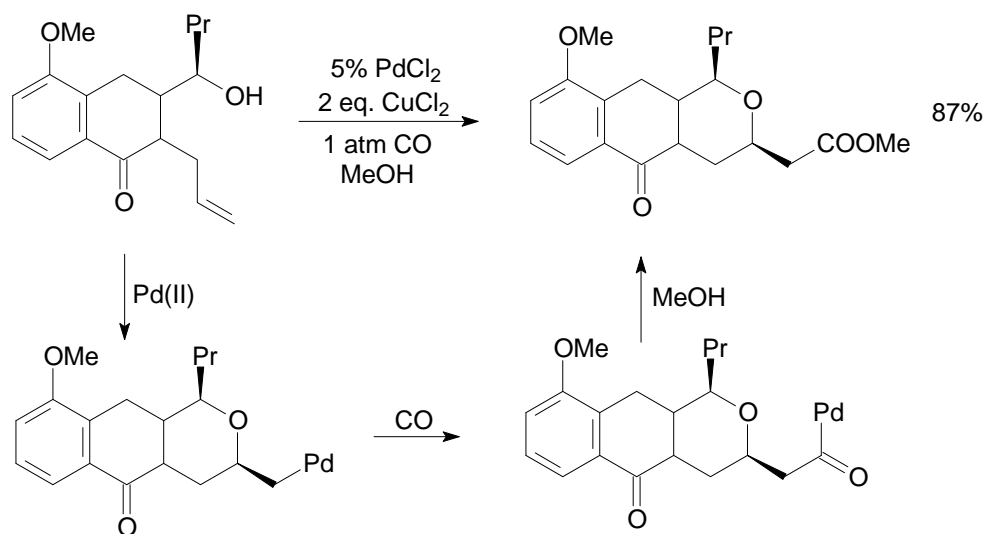
Mechanismus:



Nur monosubstituierte Alkene → Methylketone

Auch andere O-Nucleophile möglich

Beispiel: Cyclisierung mit CO-Insertion

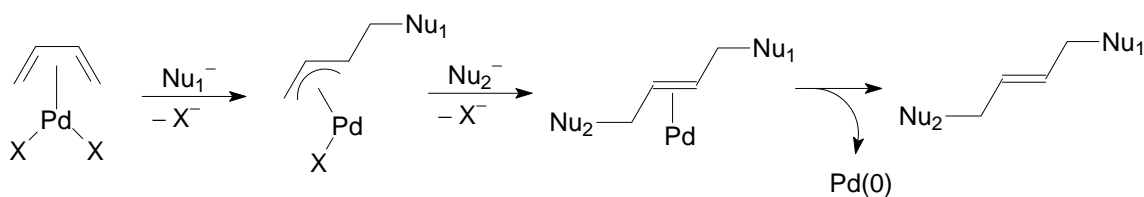


J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 2034.

• **Dien-Komplexe**

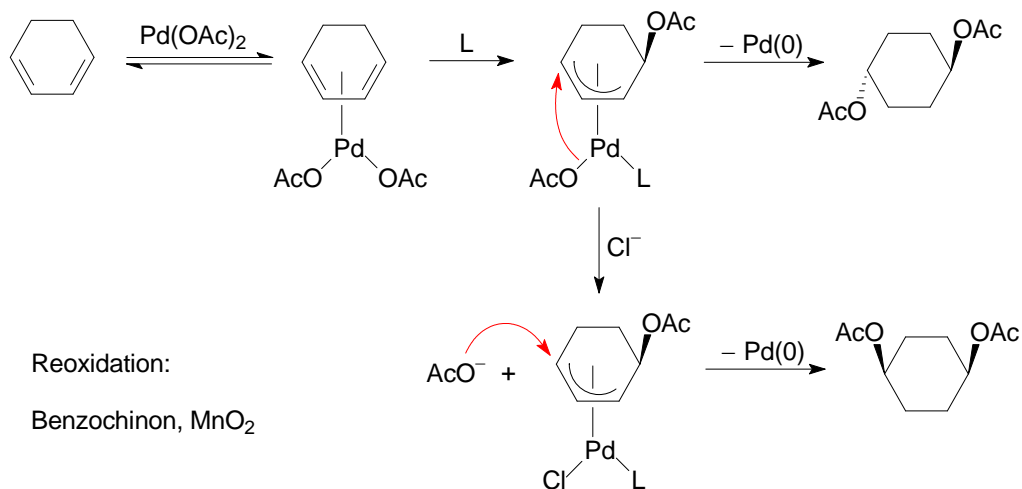
hoch interessant da Bildung von π -Allylkomplexen (\rightarrow)

Prinzip:



Beispiel: **Bäckvall-Oxidation**

cis- oder *trans*-Diacetat je nach Reaktionsbedingungen



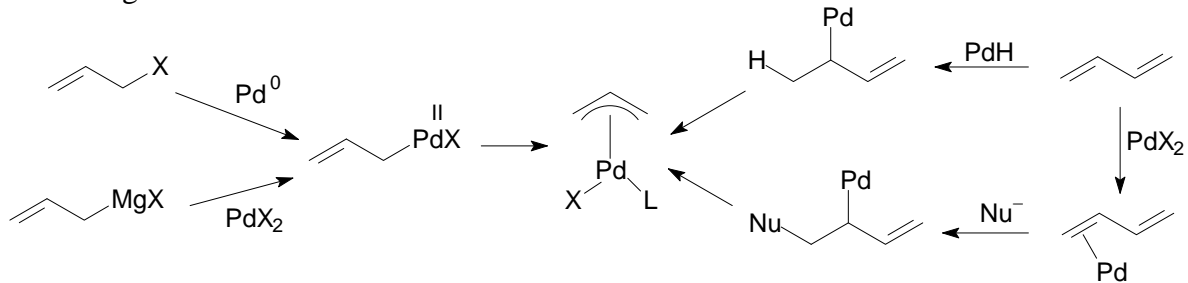
J. Org. Chem. **1984**, 49, 4619; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5160.

4.3.5 Synthetische Anwendungen von π -Allyl-Komplexen

Im Prinzip von fast allen Metallen Komplexe bekannt

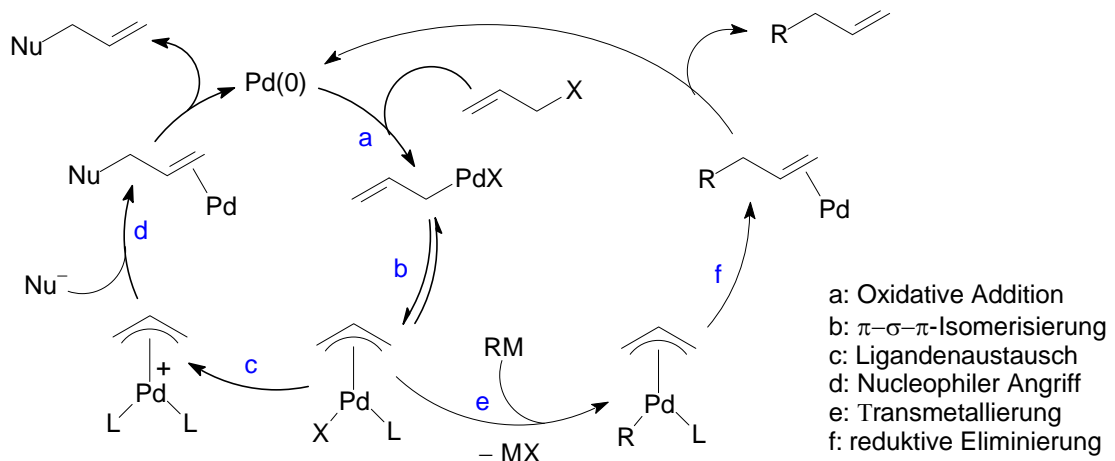
wichtig: Pd(II)-Komplexe

Herstellung:



Umsetzung von Allylsubstraten extrem viele Anwendungen

allgemeiner Mechanismus:



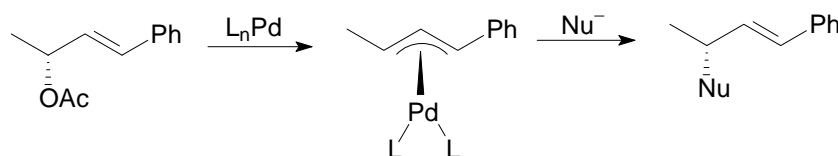
Verschiedene Katalysatoren und Vorstufen, Bsp: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ oder $\langle\langle -\text{Pd}(\text{Cl})_2-\text{Pd}(\text{Cl})_2- \rangle\rangle$

• Allylische Alkylierung

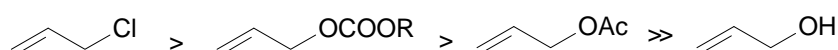
vor allem mit „weichen Nucleophilen“

Stereochemischer Verlauf: Retention (2 x Inversion)

Beispiel:

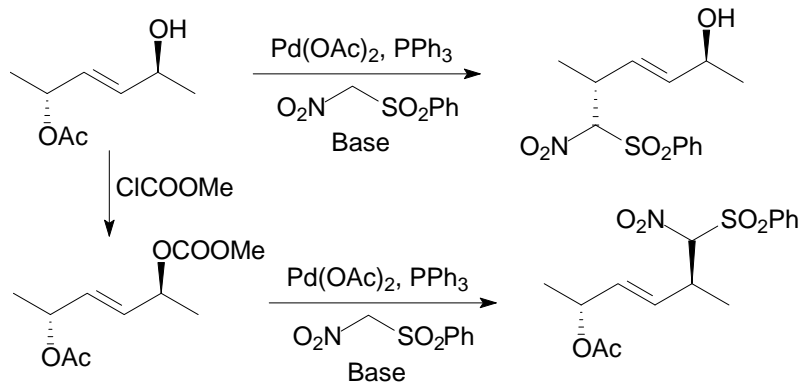


Abgangsgruppen, Reaktivität:



→ selektive Umsetzung von Bisallylsubstraten

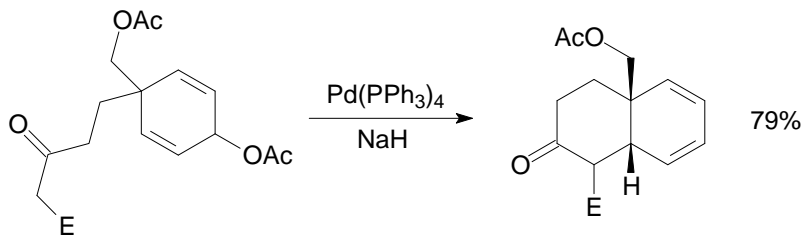
Beispiel:



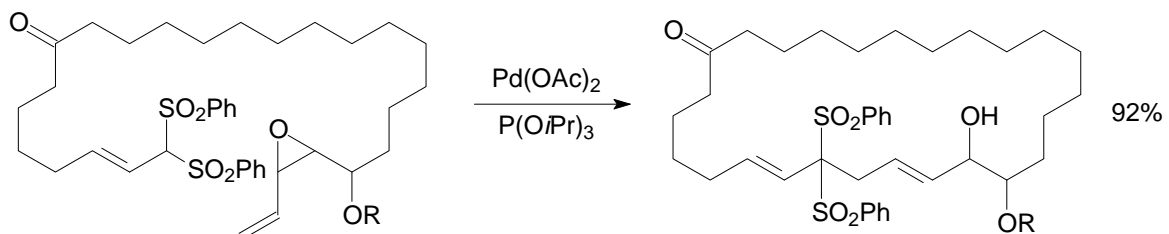
J. Org. Chem. **1992**, 57, 1588.

effizient: Cyclisierungen

Beispiel:



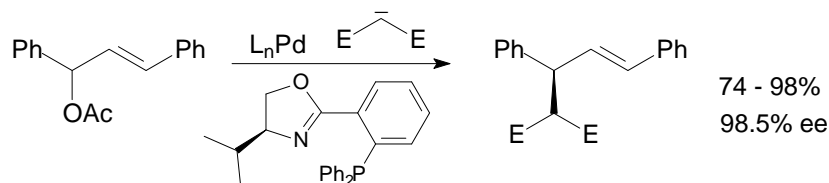
Tetrahedron Lett. **1992**, 33, 3527, 3531.



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

modern: Asymmetrische Katalyse → Verwendung chiraler Liganden

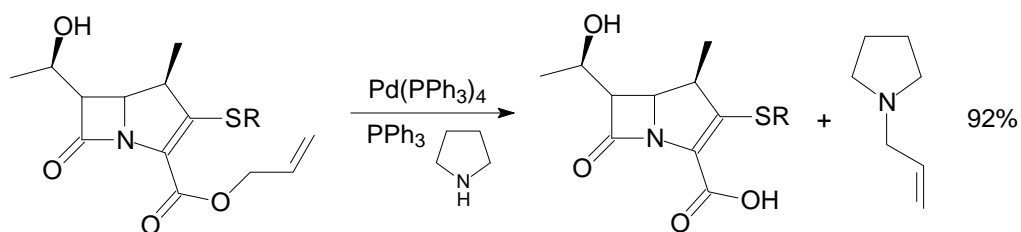
Beispiel:



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

geht auch mit Heteronucleophilen

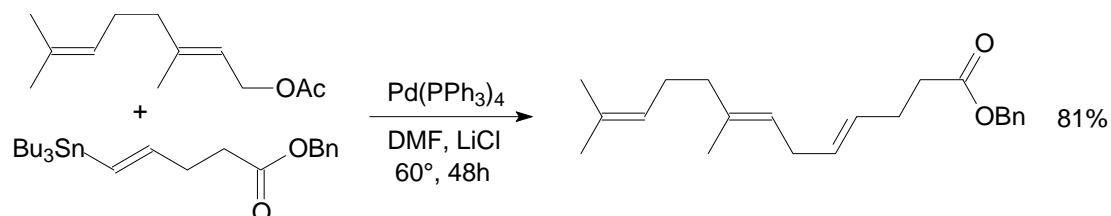
Beispiel: Allylschutzgruppen:



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

- **Allylierung via Transmetallierung**

Beispiel:

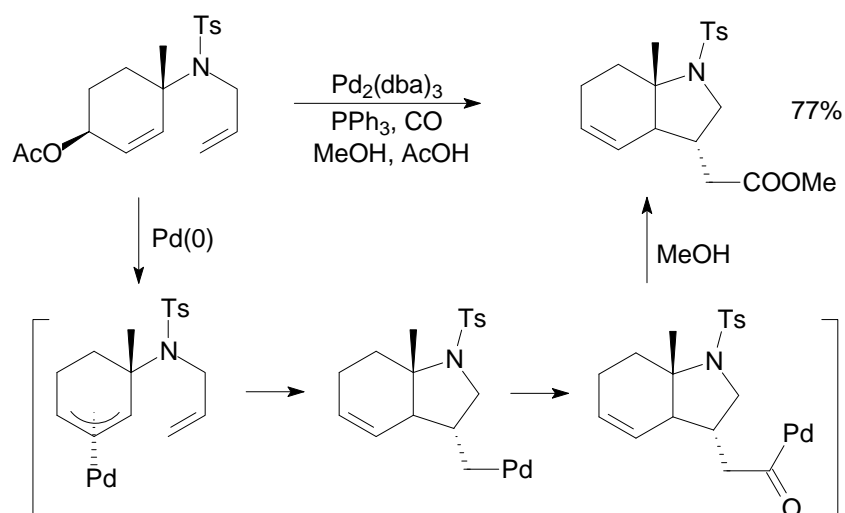


J. Org. Chem. **1990**, 55, 3019.

- **π -Allylkomplexe als Intermediate**

Leichte Insertion von Alkenen, Alkinen und CO in π -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.
Ringschlußmetathesen in der Naturstoffsynthese, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4564.
Nachhaltige Konzepte in der Olefinmetathese, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6906

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.
The Sonogashira Reaction. A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874)
Nickel-catalysed Negishi cross-coupling reactions. scope and mechanisms, *Chem. Sov. Rev.* **2009**, 1598.
Borreagentien für die orthogonale Funktionalisierung mithilfe von Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3617.

Heck-Reaktionen:

Enantioselective Heck Reactions, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 270.
Heck-Reaktionen, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473.
The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009.

Allylische Alkylierungen / π -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.