

# Übergangsmetall-Verbindungen in der Organischen Synthese

Prof. Dr. Günter Helmchen

## Teil I

### 1. Einleitung, Übersicht, Literatur

### 2. $\sigma$ -Komplexe

#### 2.1 Einleitung, Übersicht

#### 2.2 $\beta$ -Eliminierung (Mechanismus)

#### 2.3 Herstellung

##### 2.3.1 Homoleptische $\sigma$ -Komplexe

- a. Neutrale Komplexe
- b. Anionische Komplexe

##### 2.3.2 Nicht homoleptische Komplexe

- a. Metallaustausch
- b. Insertionen (Mechanismus)
- c. Alkylierung von Metallanionen
- d. Oxidative Addition (Mechanismus)

#### 2.4 Anwendungen von $\sigma$ -Komplexen in der organischen Synthese

##### 2.4.1 Organokupfer-Verbindungen

- a. Herstellung
- b. Kreuzkupplung
- c. Konjunktive Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen

##### 2.4.2 Palladium(0)-katalysierte Reaktionen

- a. Heck-Reaktion
- b. Stille-Kopplung
- c. Suzuki-Kopplung

##### 2.4.3 Eisenverbindungen

- a. Collman's Reagens
- b.  $\sigma$ -Allyl-Komplexe

##### 2.4.4 Titan-Verbindungen

- a. Herstellung
- b. Geminale Dimethylierung
- c. Adjustierung der Carbanionenselektivität

## Teil II

### 1. Einleitung, Übersicht, Literatur

### 2. Carben-Komplexe

#### 2.1 Bindungsverhältnisse, Herstellung, -Eliminierung (Mechanismus)

##### 2.1.1 Bindungsverhältnisse

##### 2.1.2 Herstellung Fischer-Carbenkomplexe

##### 2.1.3 Herstellung Schrock-Alkyliden-Komplexe, -Eliminierung

#### 2.2 Reaktionen mit Fischer-Carben-Komplexen

##### 2.2.1 Ester/Amid-Analoga Reaktionen

##### 2.2.2 (2+2)-Cycloaddition

###### a. Lactame

###### b. Dötz-Reaktion

##### 2.2.3 Cyclopropanierung versus Metathese

#### 2.3 Schrock-Komplexe: Das Tebbe-Reagens

##### a. Tebbe-Reagens

##### b. Carbonylolefinierung mit Estern

##### c. Capellen: Olefin-/Carbonyl-Metathese

##### d. ROMP

##### e. Olefin-Metathese

### 3. Alken- und Alkin-Komplexe

#### 3.1 Bindungsverhältnisse

#### 3.2 Stöchiometrische Reaktionen

##### 3.2.1 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe

###### a. Herstellung, Stabilität

###### b. Nukleophile Addition

##### 3.2.2 $\text{Fp}^+$ -Komplexe

###### a. Herstellung der Reagentien

###### b. Herstellung von $\text{Fp}^+$ -Olefinkomplexen

###### c. $\text{Fp}^+$ als Schutzgruppe

###### d. Nukleophile Addition

##### 3.2.3 Alkin-Cobaltcarbonylkomplexe

###### 3.2.3.1 Das $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment als Schutzgruppe

###### 3.2.3.2 Nicholas-Reaktion

### 3.2.3.3 Pauson-Khand-Reaktion

## 3.3 Metallkatalysierte Reaktionen von Olefinen

### 3.3.1 Der Wacker-Prozess

#### 3.3.1.1 Acetaldehyd

- a. Katalysator
- b. Turnover-bestimmender Schritt

#### 3.3.1.2 Methylketone und Folgechemie

- a. Regioselektivität
- b. Pentannelierung
- c. Geminal disubstituierte Olefine

### 3.3.2. Intramolekulare Oxypalladierung

- a. Oxypalladierung/ $\beta$ -Eliminierung
- b. Oxypalladierung/CO-Insertion

### 3.3.3 Katalytische Hydrierung und Hydrometallierung

#### 3.3.3.1 Übersicht

#### 3.3.3.2 Homogene katalytische Hydrierung

- a. Grundtypen
- b. Wilkinson-Katalysator
- c. Enantioselektive Hydrierung
- d. Directed Hydrogenation

## Teil III

### 1. Einleitung, Übersicht, Nomenklatur

### 2. $\pi$ -Allylkomplexe

#### 2.1 Synthese

##### 2.1.1 Übersicht

##### 2.1.2 $\pi$ -Allylkomplexe durch oxidative Addition

- a. Grundlagen
- b.  $\pi$ -Allylkomplexe aus Allylhalogeniden und verwandten Verbindungen
- c.  $\pi$ -Allylkomplexe aus Olefinen durch oxidative Addition in CH-Bindungen, Isomerisierung von Olefinen

##### 2.1.3 $\pi$ -Allylkomplexe durch Metall-Metall-Austausch

##### 2.1.4 $\pi$ -Allylkomplexe aus Dienen

#### 2.2 Struktur und Bindungsverhältnisse

- a. Bindungsverhältnisse
- b. Struktur

## 2.3 $\pi$ -Allylkomplexe des Pd in der Organischen Synthese

### 2.3.1 Stöchiometrische Durchführung: Regio- und Stereoselektivität

### 2.3.2 Katalytische Reaktionen

- a. Stereochemische Aspekte
- b. Cyclisierungen
- c. Pentannelierung
- d. Bäckvall-Oxidation

## 3. $\eta^4$ -Dienkomplexe

### 3.1 Übersicht, Bindungsverhältnisse

### 3.2 Synthese von $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen

#### 3.2.1 aus konjugierten Dienen mit Eisencarbonylen

#### 3.2.2 aus nichtkonjugierten Dienen unter Umlagerung

#### 3.2.3 über Heterodienkomplexe

#### 3.2.4 durch Reduktion von Dihaloalkenen

### 3.3 Das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment als (chirale) Schutz- und Induktorgruppe; Entfernung unter Rückgewinnung der Diene

### 3.4 Elektrophiler und nukleophiler Angriff

## 4. $\eta^5$ - $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe

### 4.1 Herstellung

### 4.2 Reaktion mit Nucleophilen

#### 4.2.1 Regioselektivität, Oxford Rules

#### 4.2.2 Anwendungen in der Naturstoffsynthese

## 5. Ferrocen und verwandte Verbindungen

### 5.1 Einleitung, Übersicht

### 5.2 Herstellung

### 5.3 Eigenschaften

### 5.4 Reaktionen

#### 5.4.1 Oxidation, Protonierung

#### 5.4.2 Elektrophile Substitution

#### 5.4.3 Metallierung

#### 5.4.4 Stabilisierung von C-Carbeniumionen

### 6. Synthetisch wichtige $\eta^6$ -Aren-Komplexe

#### 6.1 Einleitung, Übersicht

#### 6.2 Herstellung

#### 6.3 Reaktionen

##### 6.3.1 Nukleophile Addition

##### 6.3.2 Nukleophile Substitution

##### 6.3.3 Lithiierung

##### 6.3.4 Aktivierung der Benzylposition