



Metallorganik Teil 2

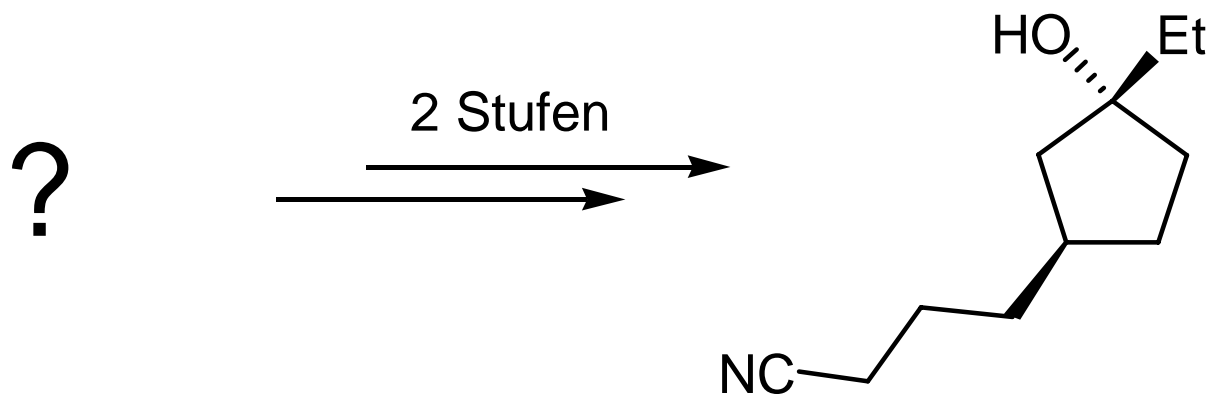
OFP-Seminar

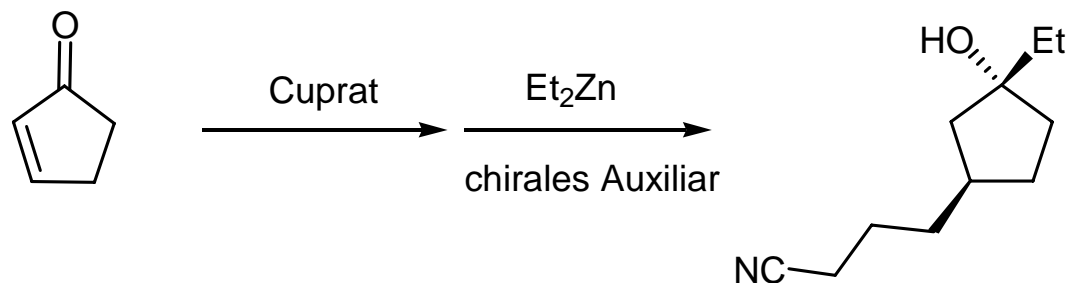
Marburg, 31.01.06



Teil 2:

- Titan, Osmium, Zirkonium
- Bor
- Silizium
- Mangan, Ruthenium
- Palladium
- Zusammenfassung

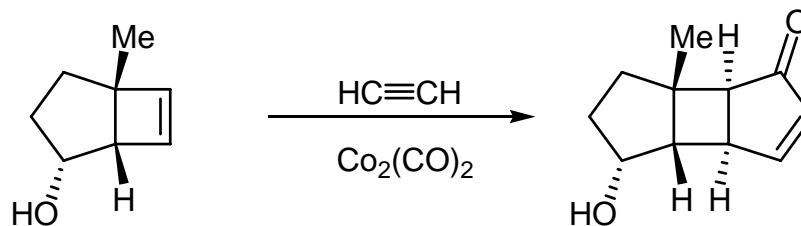




- 1,4-Addition an Michael-Systeme durch Cuprate !!!
- Lithium- und Magnesiumorganische Verbindungen sehr reaktiv
 - > 1,2-Addition an Michael-Systeme (HSAB-Prinzip)
 - > Nebenreaktionen
- Zinkorganische Verbindungen
 - > enantioselektive Reaktionen

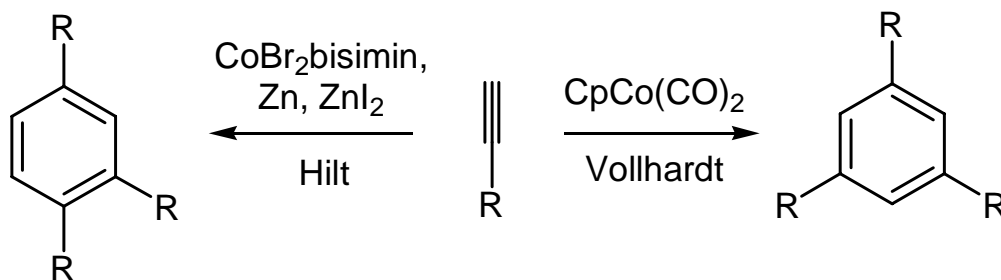


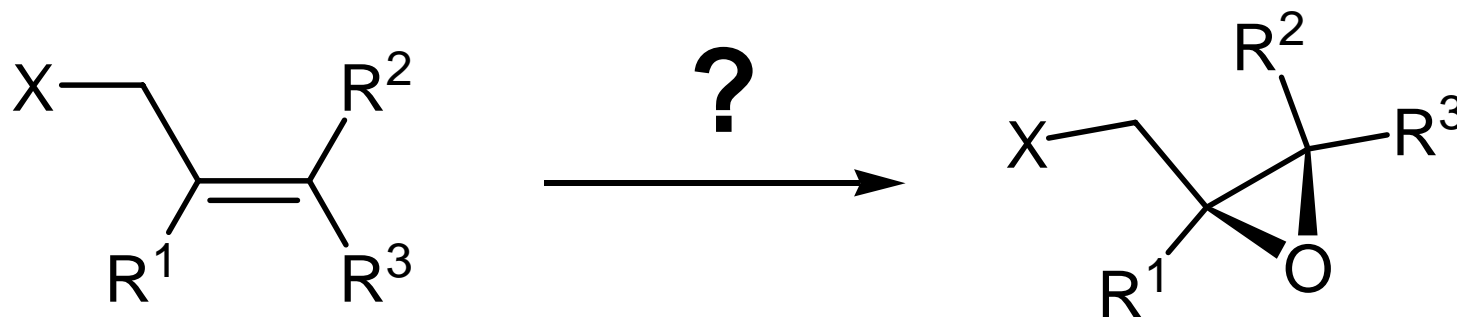
PAUSON-KHAND-Reaktion



Aufbau von Cyclopentenonen aus Alken + Alkin + CO

Alkintrimerisierungen

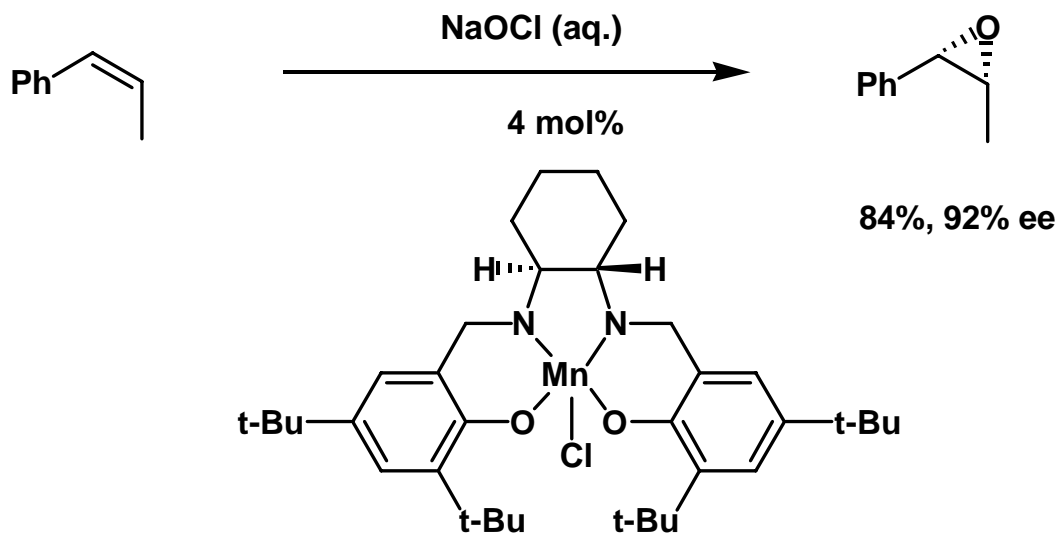




Jacobsen + Sharpless



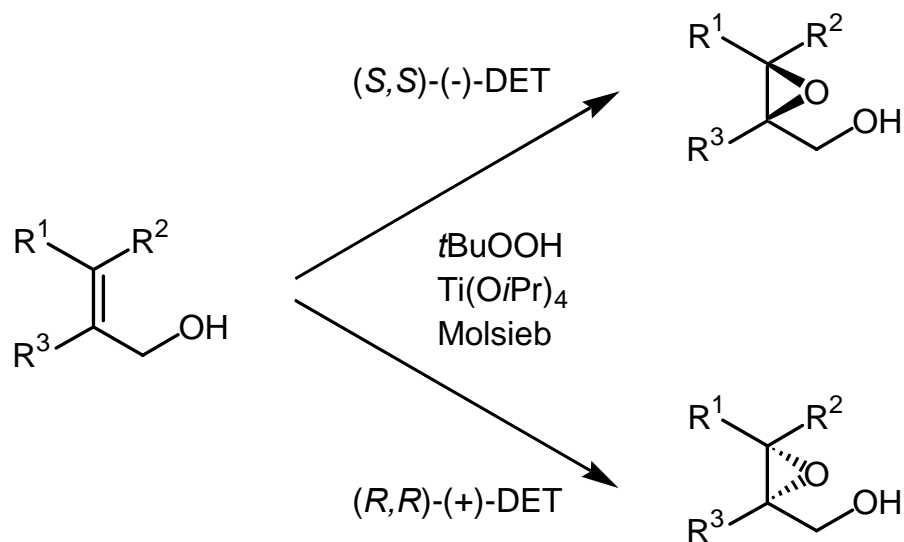
JACOBSEN-Epoxidierung



- Mn-Salen-Komplex
- radikalischer Mechanismus



SHARPLESS-Epoxidierung



Bedingung: Allylalkohol oder (aber schlechter) Homoallylalkohol



- Reaktivität wird hauptsächlich durch die leeren d-Orbitale beeinflusst
- *LEWIS*-Acidität und Nukleophilie durch Variation der Liganden steuerbar
-> Nukleophilie steigt mit wachsender Anzahl von Alkylresten

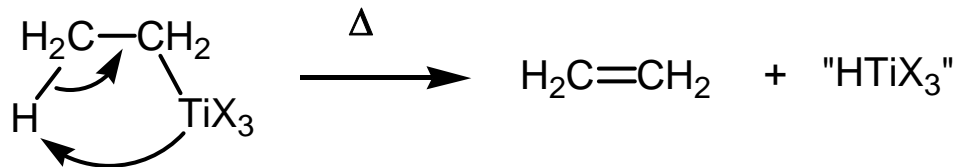


-> *LEWIS*-Acidität steigt mit wachsender Anzahl von Akzeptorsubstituenten



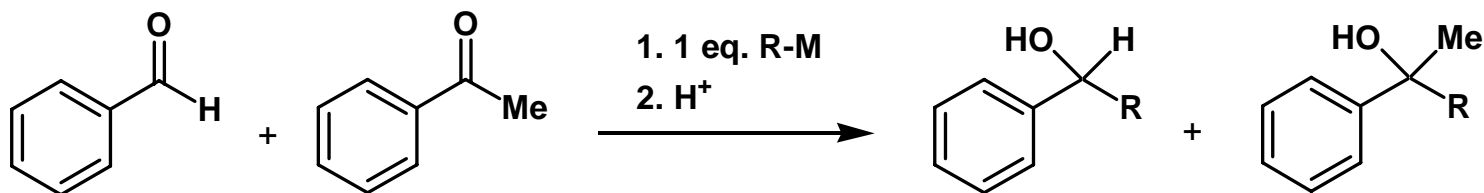
- gängige *LEWIS*-Säuren: TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, Cp_2TiCl_2
- chirale *LEWIS*-Säuren

- β -H-Eliminierung



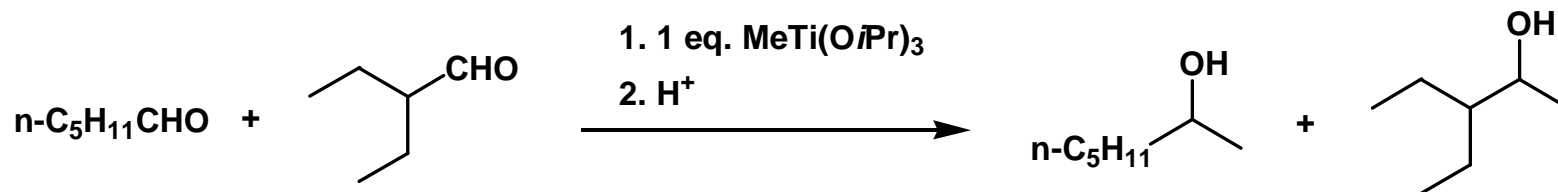


Beispiele zur Chemoselektivität von Ti-Reagenzien



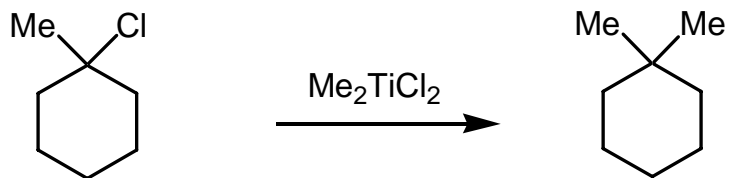
Aldehyd reaktiver als Keton

R-M = MeLi 50 : 50
 MeTi(O*i*Pr)₃ >99 : <1

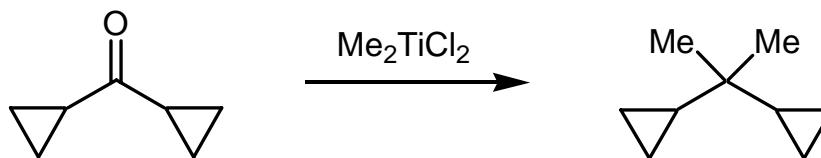


92 : 8

sterische Gründe

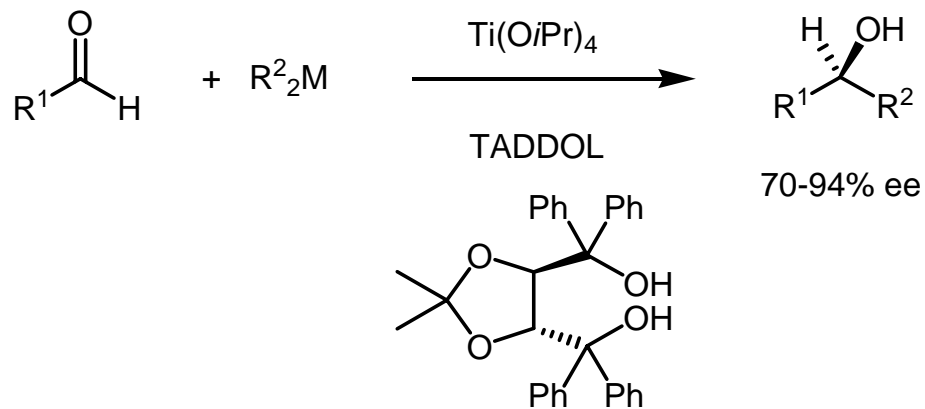
**Substitution**

geminale Dimethylierung von Carbonylverbindungen





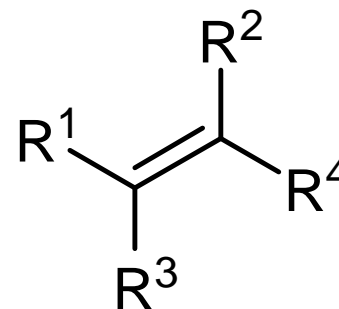
Additionen an die Carbonylgruppe





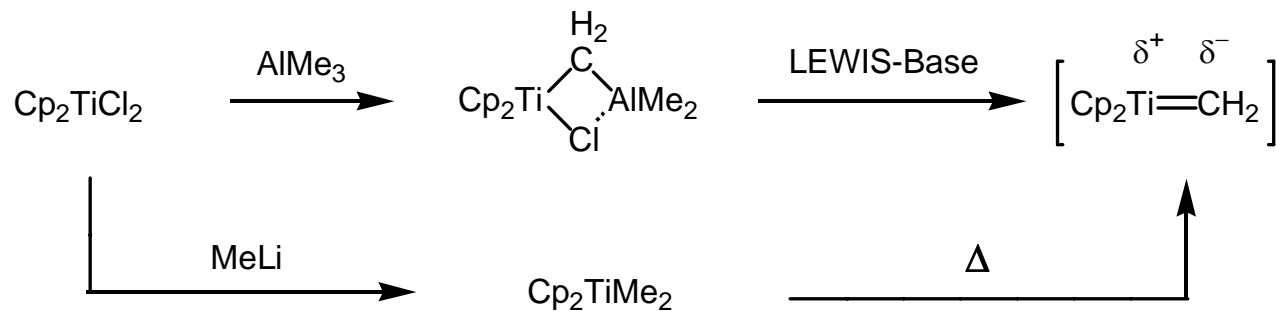
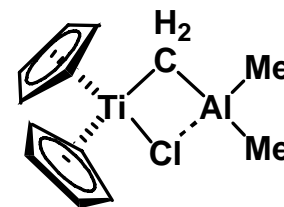
???

Metall



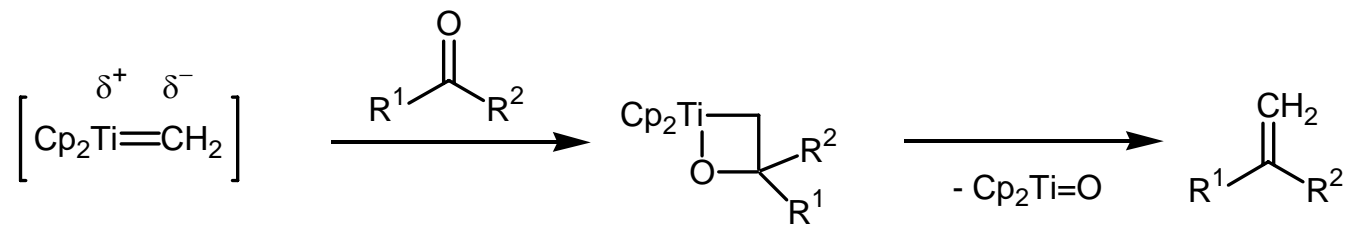
Metall:

- Titan
- Silizium
- Ruthenium

**TEBBE-Reagenz**

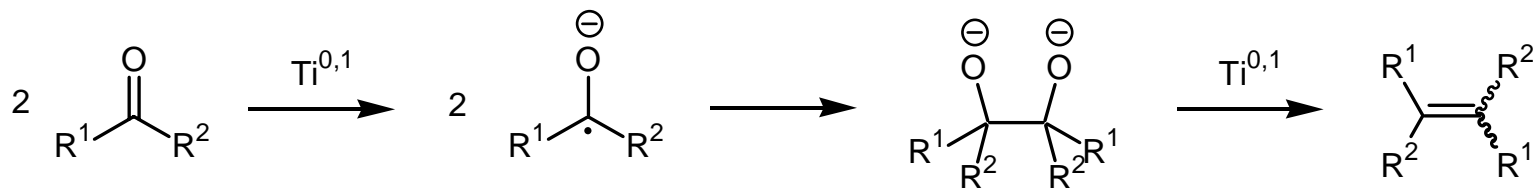
alternativ: PETHASIS-Reagenz

Mechanismus:

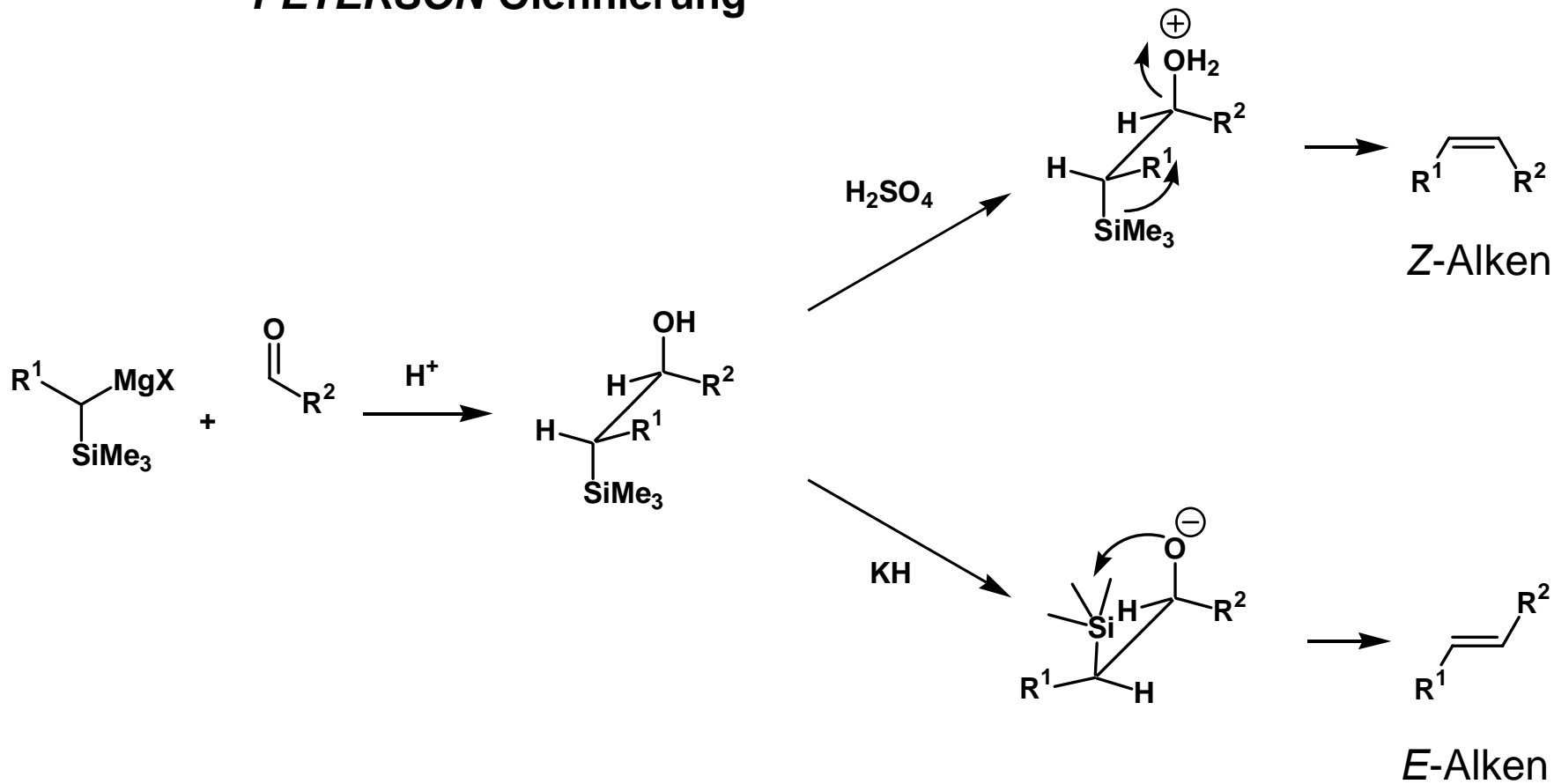




McMURRY-Kupplung

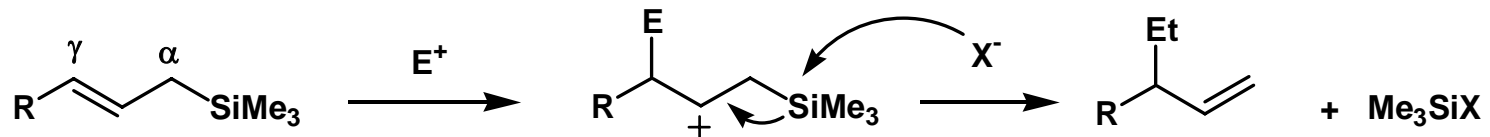


- aktive Spezies: in situ gebildetes, niedervalentes Titan
- SET-Mechanismus
- bevorzugt *E*-Olefine als Produkte
- auch intramolekular möglich

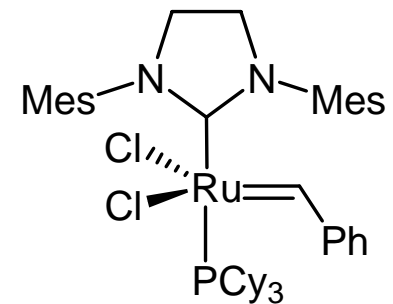
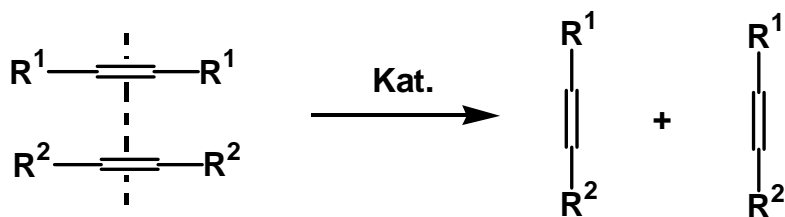
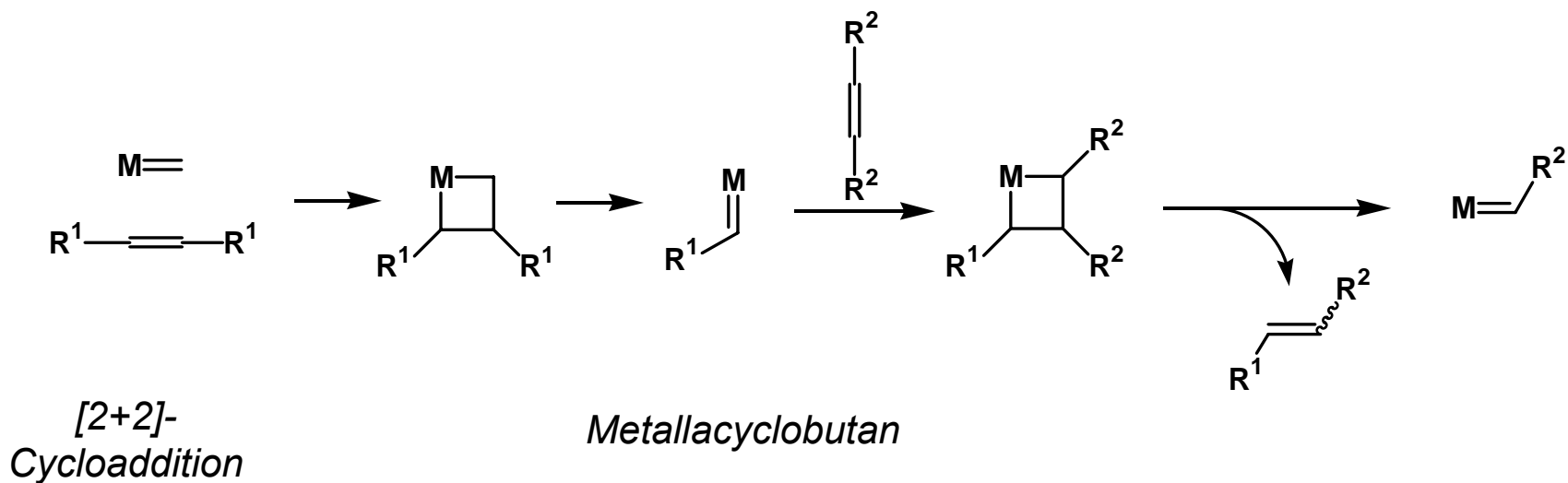
**PETERSON-Olefinierung**

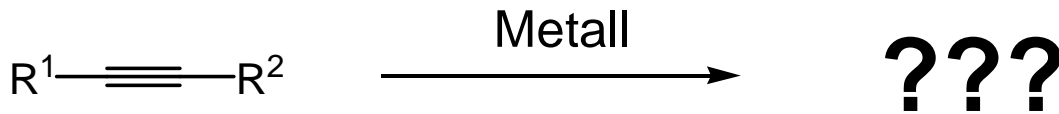
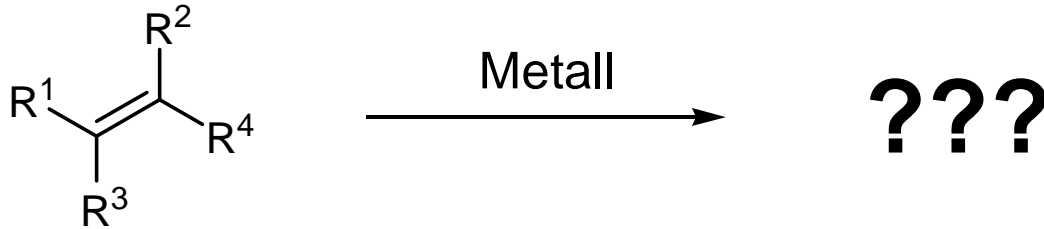


- Verwendung als Schutzgruppe (Abspaltung mit Fluoriden; pentavalente Zwischenstufe)
- Bildung von C-C-Bindungen unter milden Bedingungen



- α -Si-Effekt (Stabilisierung von α -ständigen Carbanionen)
- β -Si-Effekt (Stabilisierung von β -ständigen Carbeniumionen)

**GRUBBS 2****CHAUVIN-Mechanismus**

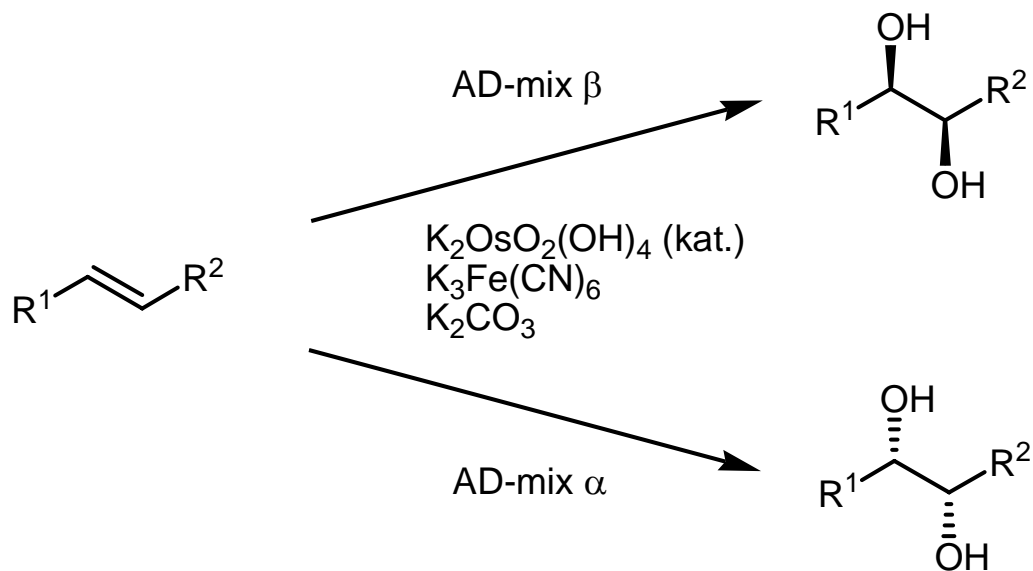


Metall:

- Osmium
- Zirkonium
- Bor
- Palladium

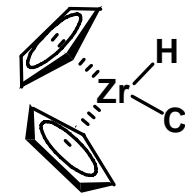


SHARPLESS-Bishydroxylierung

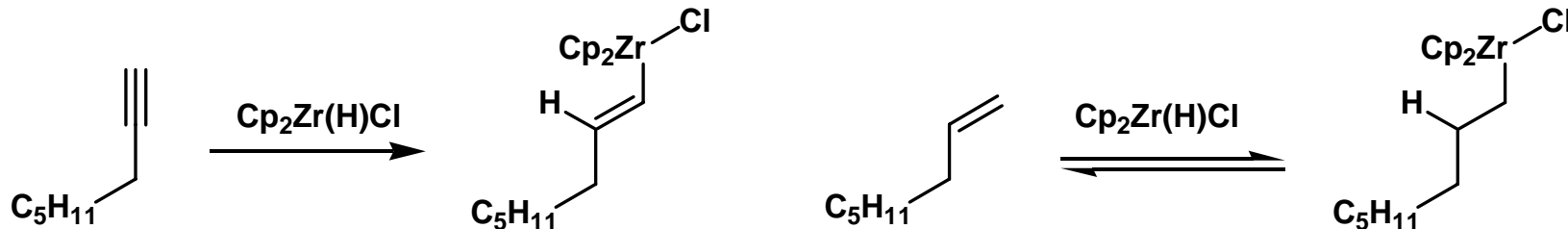




SCHWARTZ-Reagenz



Hydrozirkonierung

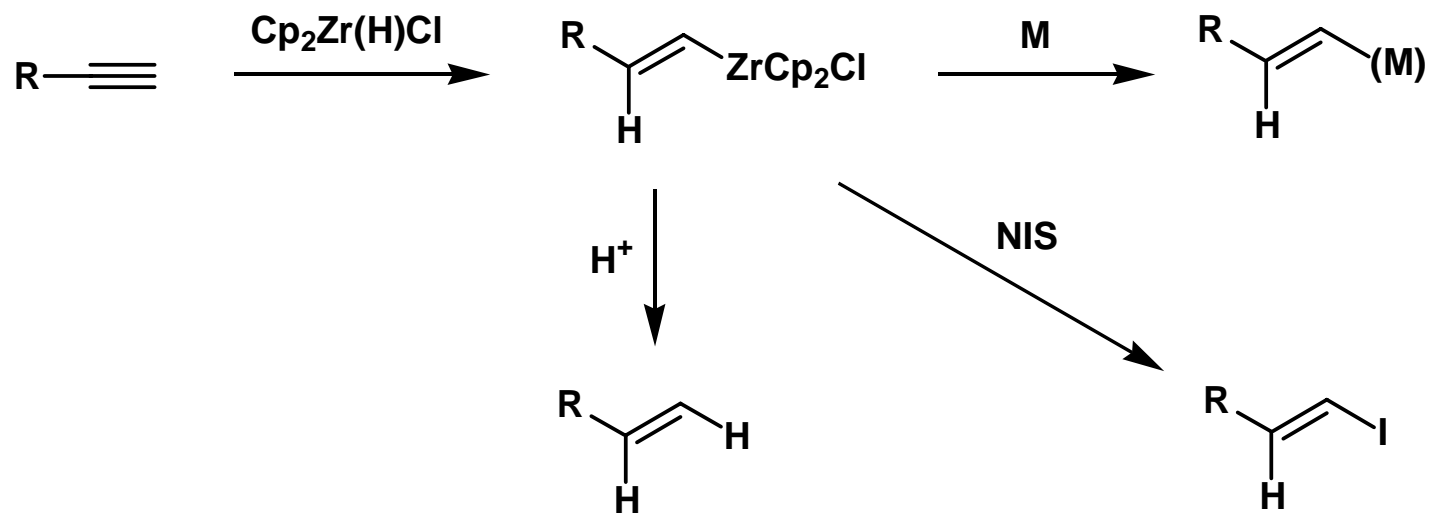


yn-Additionen

anti-MARKOWNIKOFF-Produkte

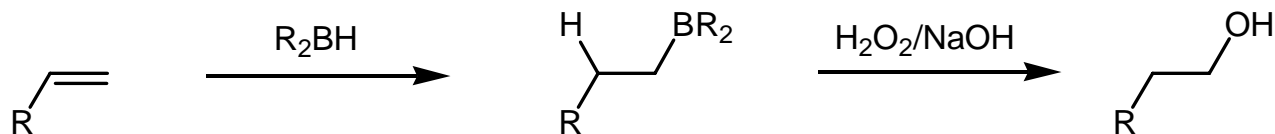


Hydrozirkonierung

Folgechemie

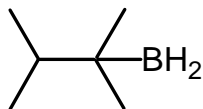


Hydroborierung

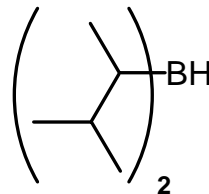


- *syn*-Addition
- nach oxidativer Aufarbeitung werden bevorzugt die *Anti-MARKOWNIKOFF*-Alkohole erhalten
- je sperriger die Reste am Bor, desto höhere Anteile an *Anti-MARKOWNIKOFF*-Produkten

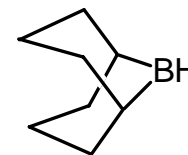
typische Reagenzien:



Thexylboran



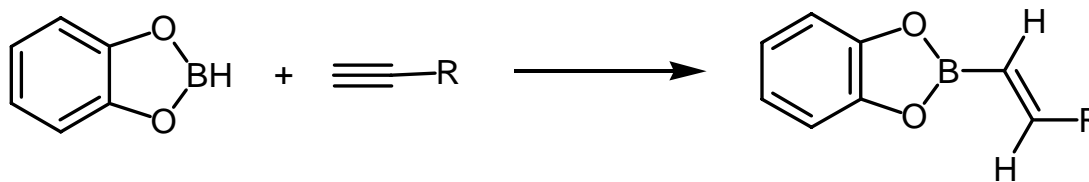
Diisoamylboran



9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
9-BBN



selektiv für Alkine neben Alkenen



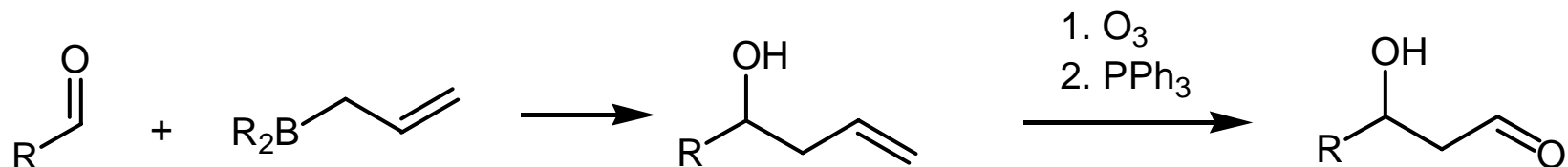
Catecholboran

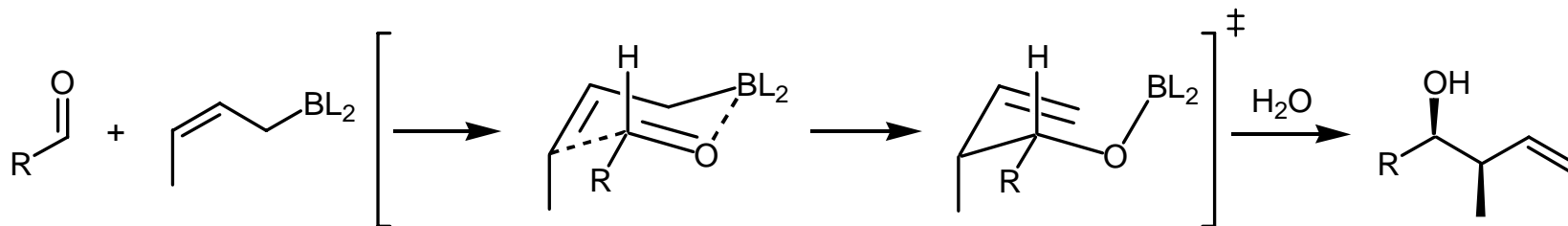
syn-Addition -> *E*-Produkte



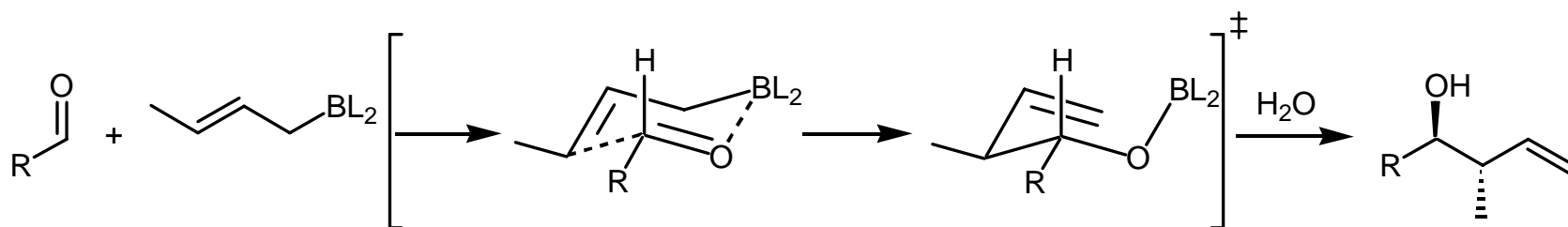
Allylborierung

- Addition an Carbonylverbindungen ist eng mit der Aldoladdition verwandt
- sechsgliedriger, sesselförmiger ÜZ (*ZIMMERMANN-TRAXLER*)
- Reaktionen liefern Homoallylalkohole
- nach Ozonolyse erhält man β -Hydroxyketone (Aldoladdukte)





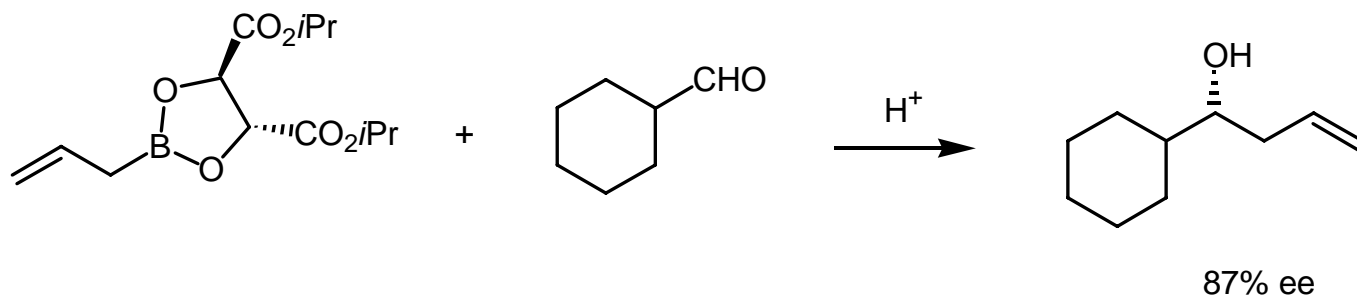
Z-Allylborane liefern *syn*-Produkte



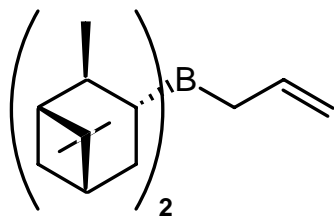
E-Allylborane liefern *anti*-Produkte



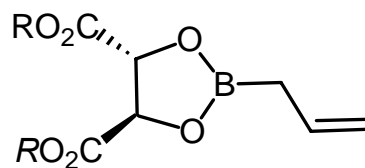
hohe diastereofaciale Selektivitäten bei Reaktionen
zwischen achiralen Aldehyden und chiralen Allylboranen



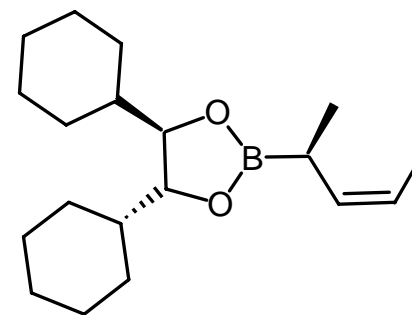
gängige Allylierungsreagenzien:



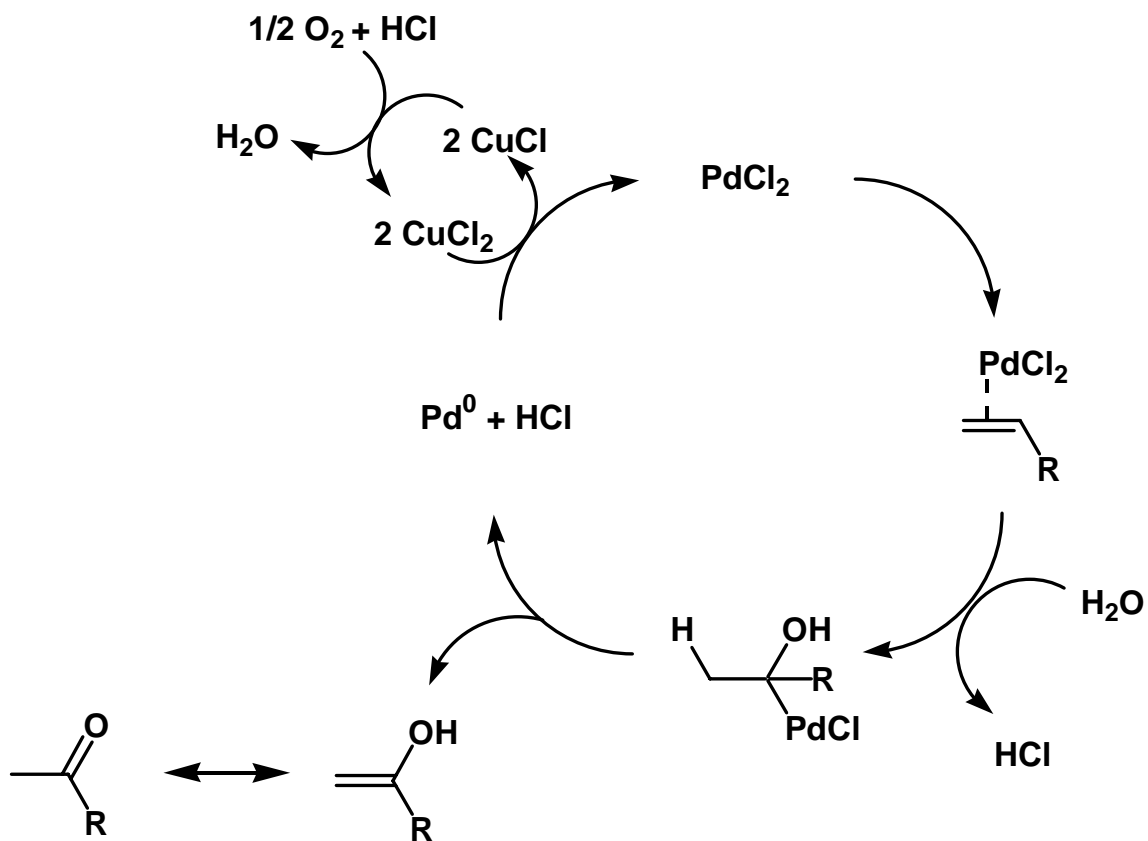
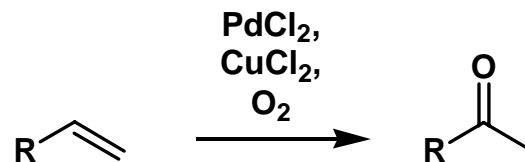
H. C. BROWN



ROUSH

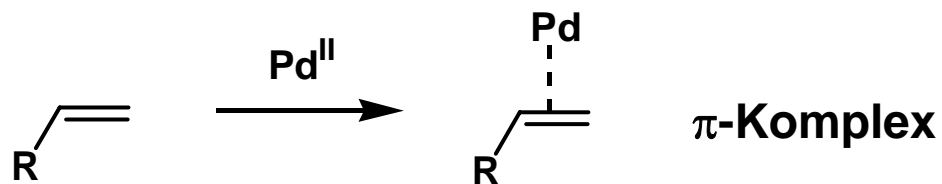


R. W. HOFFMANN

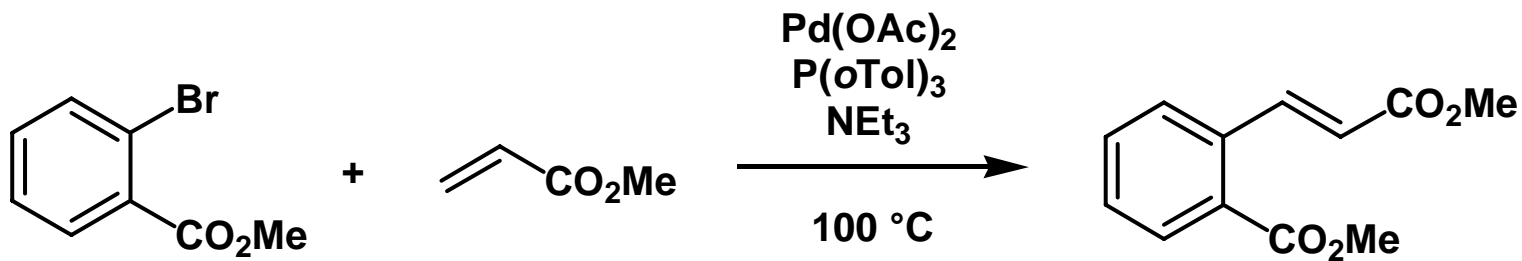
**WACKER-Oxidation**

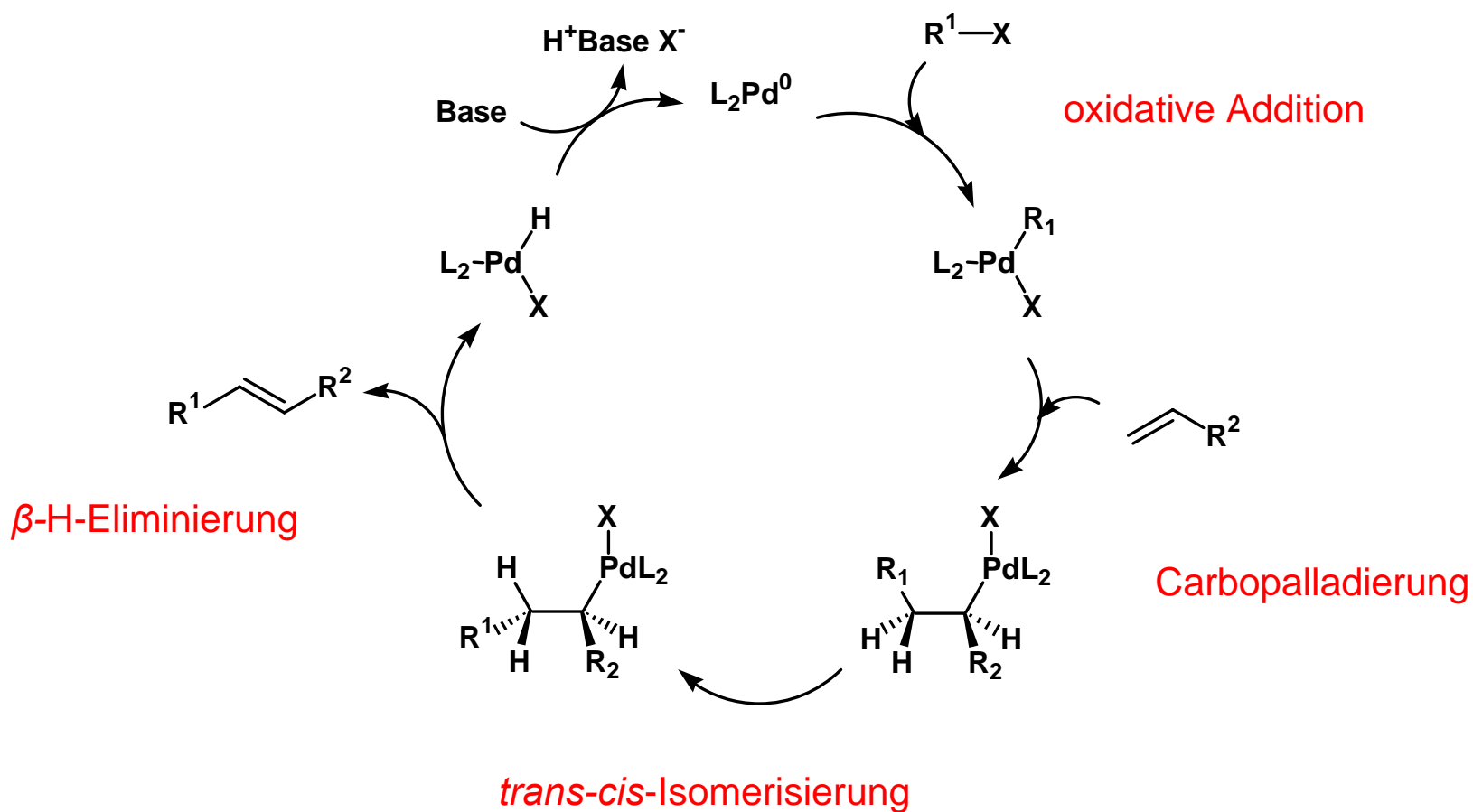


- Oxidationsstufe 0, +2
- tetraedrische und quadratisch-planare Komplexe
- **ausschließlich katalytischer Einsatz**
- treten bevorzugt in WW mit C-C-Mehrfachbindung



- zahlreiche Kupplungsreaktionen

**HECK-Reaktion**

Katalysezyklus der *HECK*-Reaktion

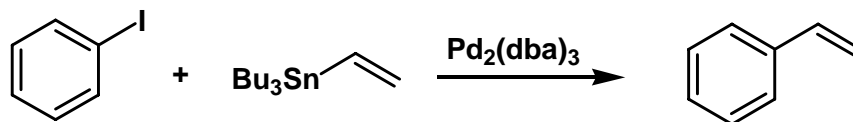


Pd^{II/0}-vermittelte Kreuzkupplungen

Transmetallierung mit

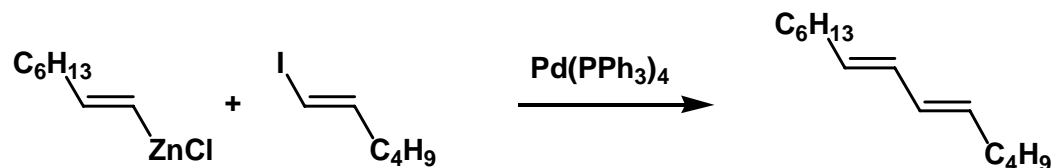
R-SnR'₃

STILLE-Kupplung



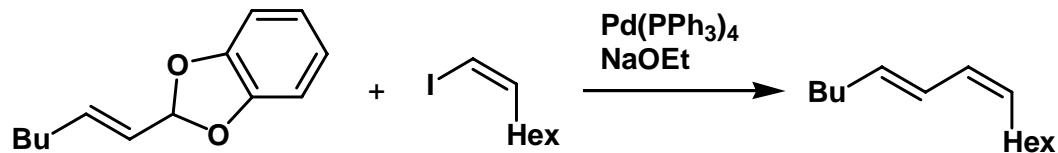
R-ZnX

NEGISHI-Kupplung



R-BR₂

SUZUKI-Kupplung

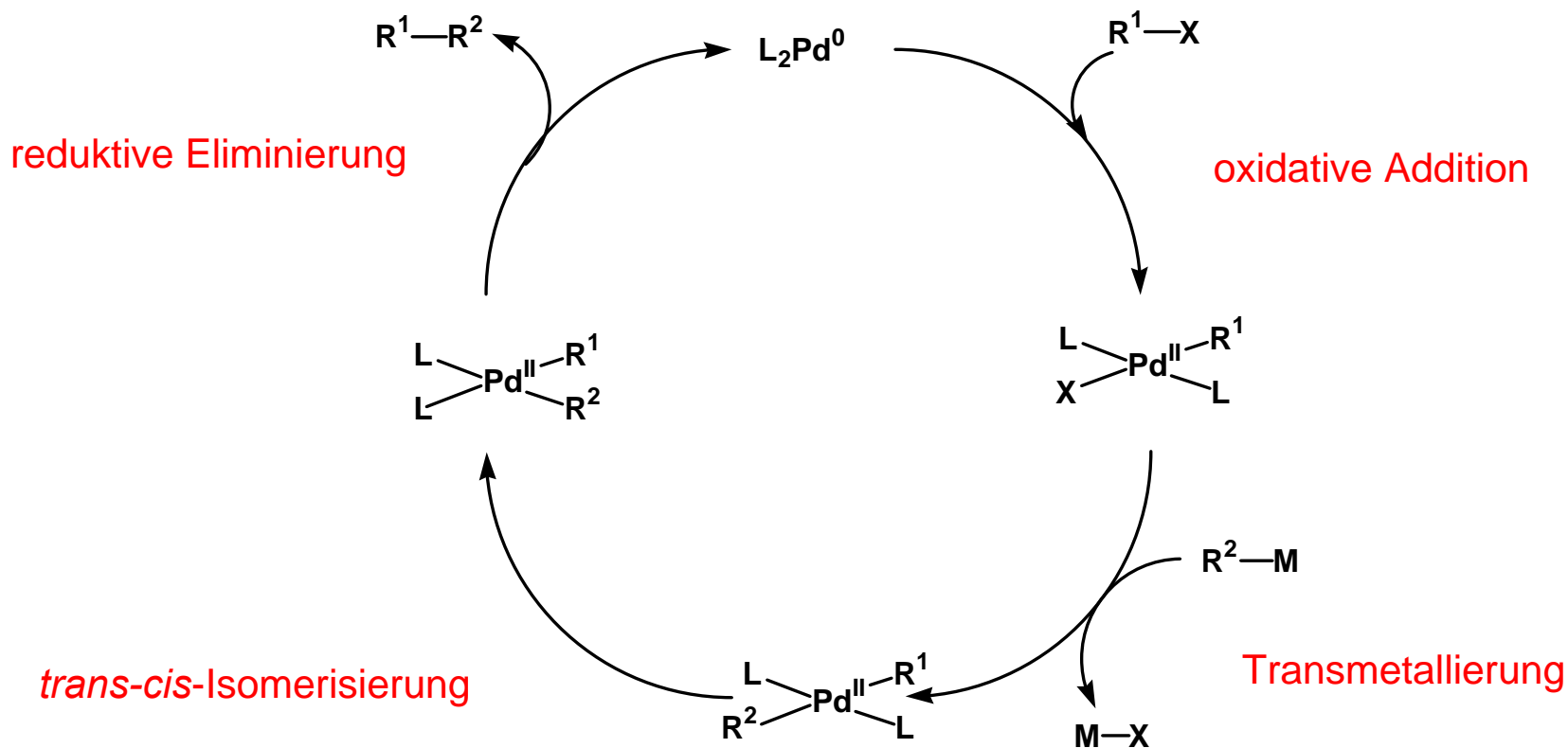


RC≡CCu

SONOGASHIRA-Kupplung

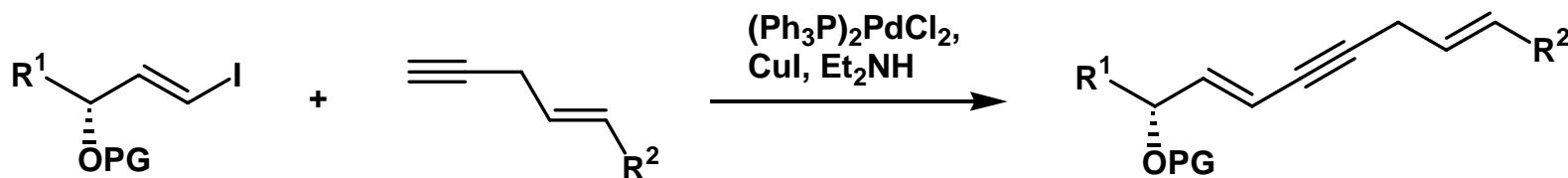


Katalysezyklus der Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen





SONOGASHIRA-Kupplung



mögliche Nebenreaktion:

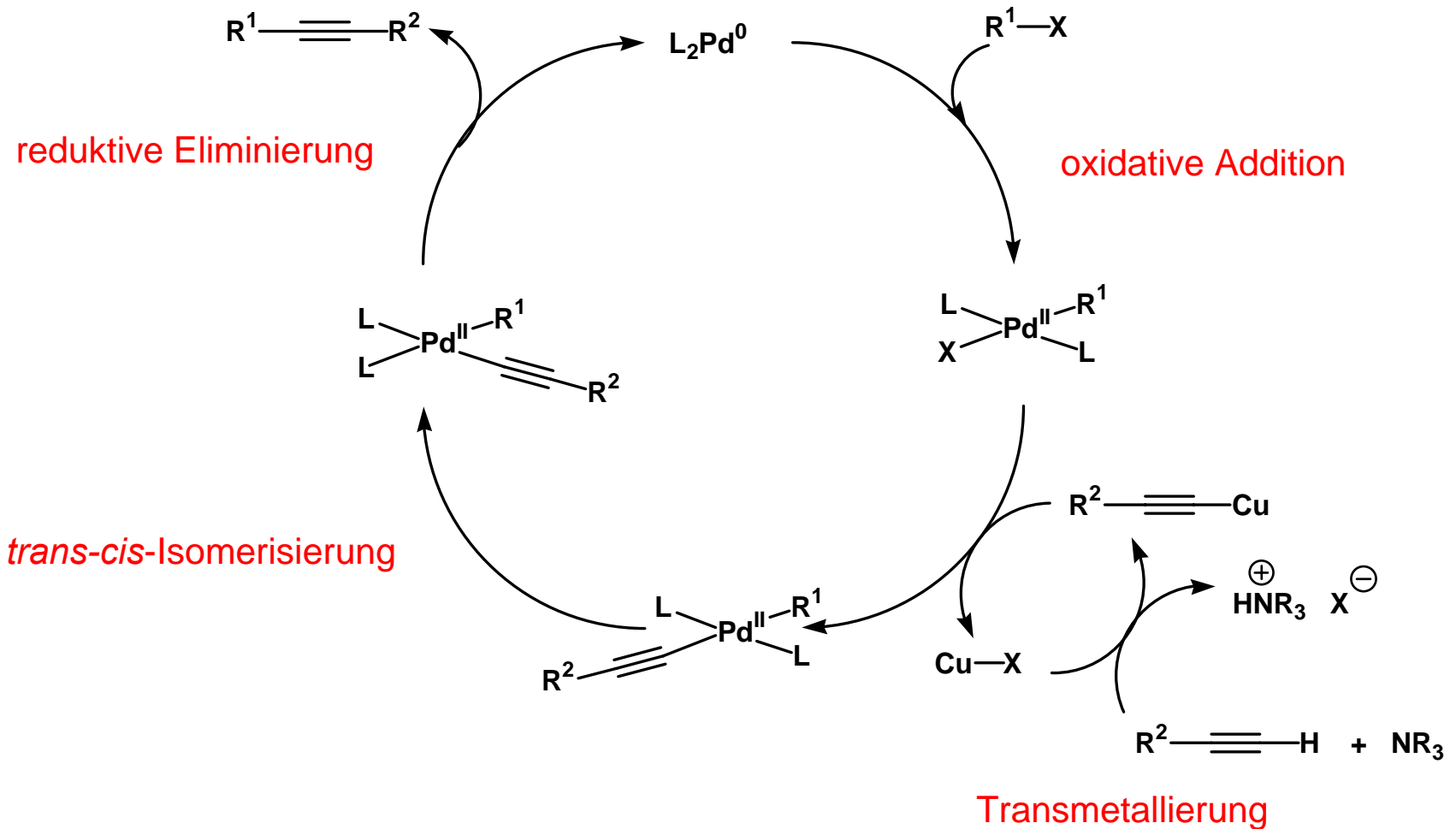
EGLINGTON-/GLASER-Kupplung



* $\text{Cu}^{\text{I}}, \text{NH}_3 (\text{aq.}), \text{O}_2$: GLASER
 $\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Pyridin}$: EGLINGTON



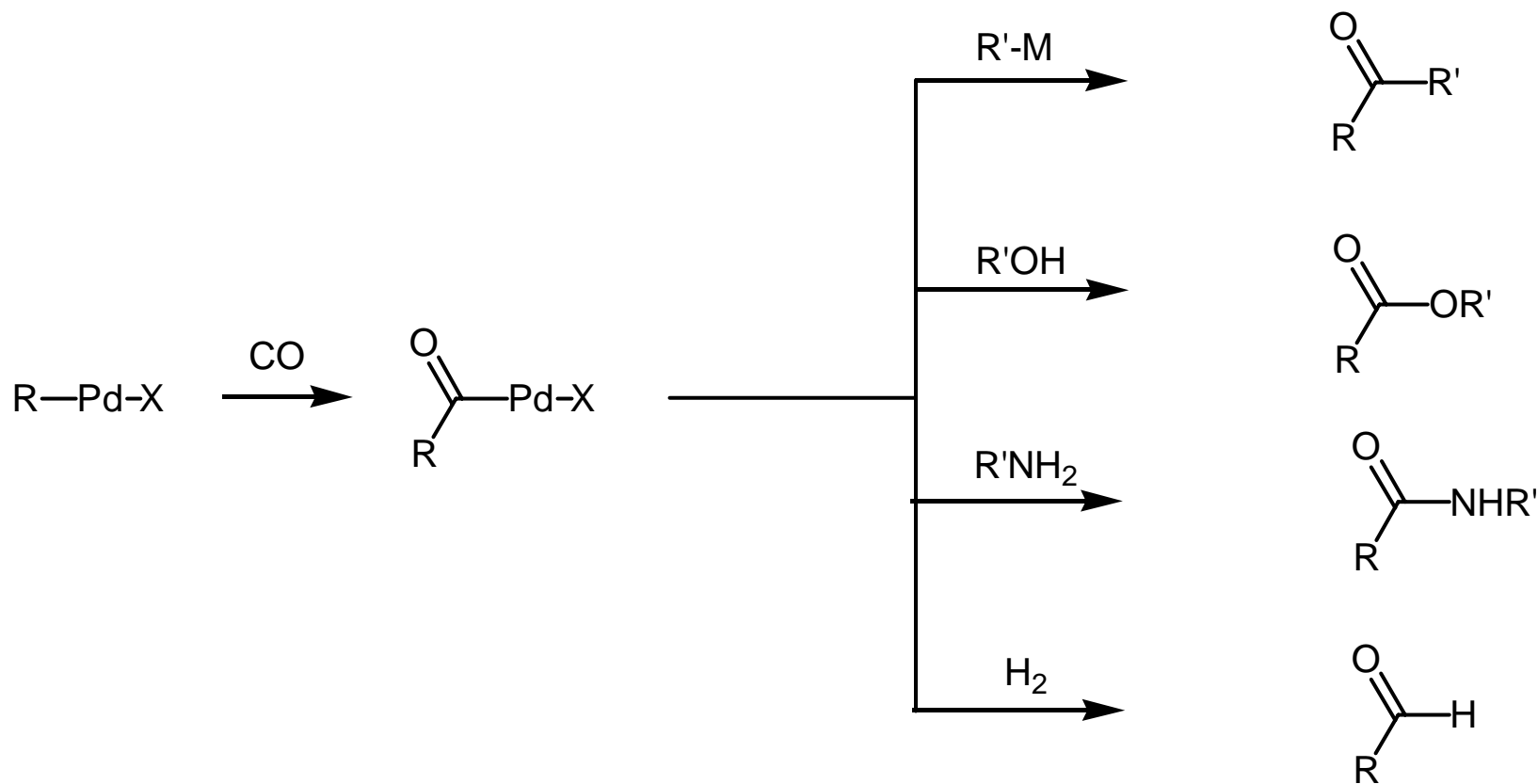
Katalysezyklus der SONOGASHIRA-Kupplung





CO-Insertion in Alkyl-Pd-Komplexe

Folgechemie





- Doppelbindungssynthesen
 - > Metathese-Reaktion mit Ruthenium
 - > Titan (McMurry, Tebbe-Reaktion)
 - > Peterson-Olefinierung

- Funktionalisierung von Doppelbindungen
 - > Sharpless-Bishydroxylierung
 - > Epoxidierung (Sharpless, Jacobsen)
 - > Wacker-Oxidation

- Palladium katalysierte Kreuzkupplungen