

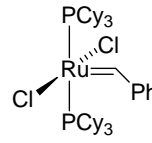
Enin-Metathese und artverwandte Reaktionen

Enin-Metathese

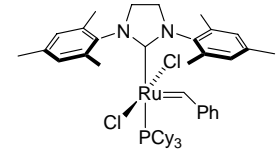
Catharina Goedecke

Metathese

- von griech. *metathesis* – Umstellung, Versetzung
Austausch bzw. Platzwechsel von Alkylidengruppen
- Ruthenium-Katalysatoren



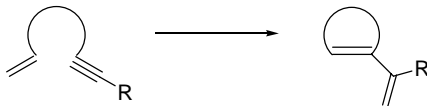
Grubbs generation 1



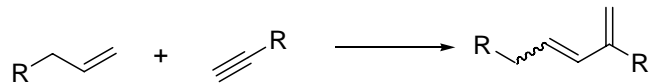
Grubbs generation 2

Enin-Metathese

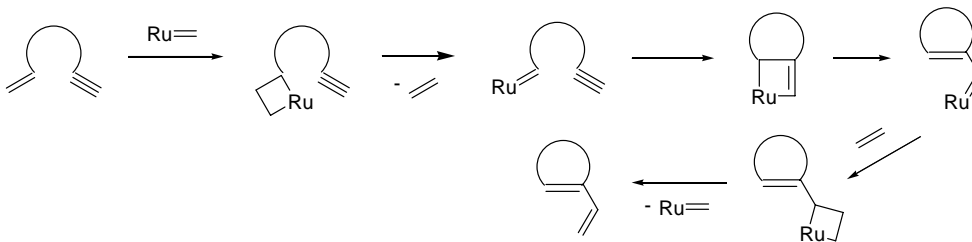
- Ringschlussmetathese



Kreuzmetathese



- Die Reaktion führt zu 1,3-Dienen, welche z.B. für anschließende Diels-Alder-Reaktionen oder Olefinmetathese interessant sind
- Im Gegensatz zur Olefinmetathese atomökonomisch
- Mechanismus



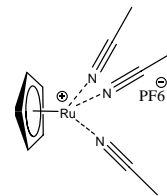
Literatur

- Mori, M. Enyne Metathesis *Top. Orgmet. Chem.* **1998**, 1, 133
- Poulsen, C.S.; Madsen, R. Enyne Metathesis Catalyzed by Ruthenium Carbene Complexes *Synthesis* **2003**, 1
- Diver, S.T.; Giessert, A.J. Enyne Metathesis (Enyne Bond Reorganization) *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1317

Ru-katalysierte Cycloisomerisierungen

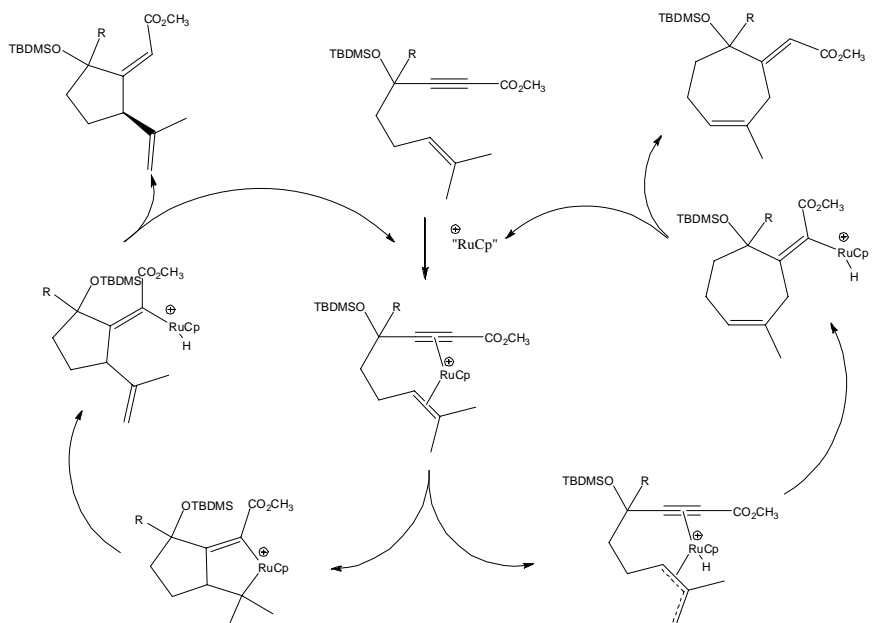
Jan Martin Nölle

Bildung von cyclischen 1,4-Dienen mit Cyclopentadienyl-(tris-Acetonitril)-Rutheniumhexafluorophosphat



Linker Cyclus (R=H): geringe sterische Hinderung über ruthenium-substituiertes Cyclopentenintermediat

Rechter Cyclus (R=CH₃ oder größer): Sterische Hinderung durch 1,3-Allylspannung und 1,4-diaxiale WW mit dem quartären Zentrum bei der Tautomerisierung zum Cyclopentenintermediat, daher Bildung eines π -Allylruthenium-hydrids durch CH-Aktivierung. Über ein Allenolat wird die Allylspannung im Cycloheptenprodukt vermieden.

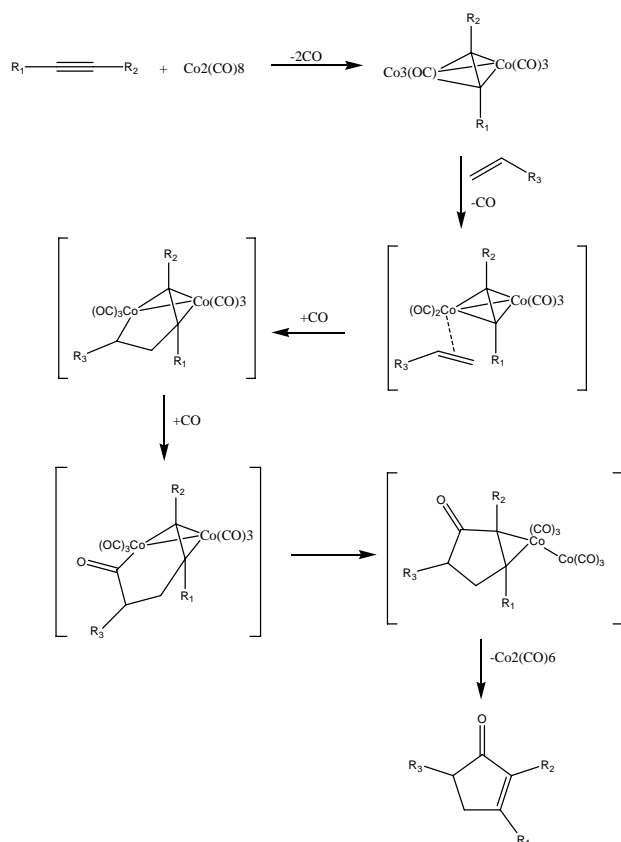


Literatur

- Trost, B.M.; Toste, F.D. *JACS* **1999**, *121*, 9728
- Trost, B.M.; Toste, F.D. *JACS* **2002**, *124*, 5025
- Zürcher, W.J.; Scholl, M.; Grubbs, R.H. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4291

Pauson-Khand-Reaktion

Kathrin Pieleles



- Regioselektivität: für Alkene und Alkine ist das wichtigste Kriterium sterische Hinderung im Metallkomplex
- Stereoselektivität wird intermolekular durch chirale Hilfsgruppen und Hydroxylgruppen am Alkin erhöht, intramolekular auch durch dirigierende Gruppen
- Für intramolekulare Pauson-Khand-Reaktionen werden überwiegend Titankomplexe eingesetzt.

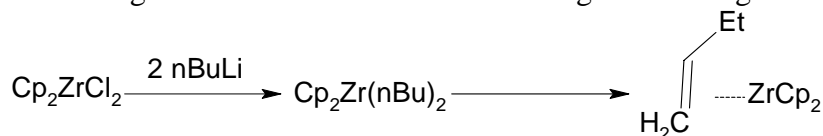
Literatur:

- Sabine Laschat, Armand Becheanu, Thomas Bell, Angelika Baro „Regioselectivity, Stereoselectivity and Catalysis in Intermolecular Pauson-Khand Reactions: Teaching an Old Dog New Tricks“ *Synlett* **2005**, No. 17, 2547-2570
- Stephen L. Buchwald, Frederick A. Hichs „Pauson-Khand Type Reactions“ *Comprehensive Asymmetric Catalysis* **1999**, Vol.2, pp 491-507

Zirkonium-initiierte Cyclisierungen

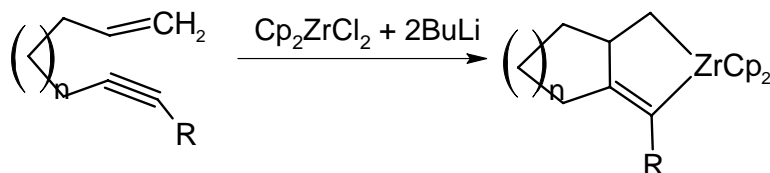
Femke Kraas

- Die häufig verwendete Zirkoniumverbindung für die vorgestellte Reaktion:



Alken leicht austauschbar durch andere Mehrfachbindungen

- Die Reaktion allgemein:



- Der Zirkonium-Fünfring ist recht stabil, daher bietet die Aufarbeitung eine hohe Produktvielfalt, bei allen wird das Zirkonium-Cyclopentadien entfernt: z.B. die Einführung von CO (Pauson-Khand), Öffnung des Zirkoniumrings mit einem Elektrophil, mit Grignard-Reagenzien Einführung von Alkylresten, etc.
- Zirkonium-Reagenz wird meist stöchiometrisch verwendet, aber bei manchen Reaktionen auch katalytisch
- **Literatur**
 - E. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 124-130
 - S. F. Fillery, G. J. Gordon, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 69, No.3, pp. 633-638, **1997**
 - K. C. Nicolaou, P. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4490-4527