

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Fischer-Carben-Komplexe

Eine Veröffentlichung von *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*^[1] mit dem bescheidenen Titel „Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes“ stellt die Geburtsstunde der sogenannten Fischer-Carben-Komplexe dar. Seitdem sind Übergangsmetall-Carben-Komplexe zu einem wichtigen Teilgebiet der Organometallchemie geworden. Auch in der organischen Chemie sind Carben-Komplexe nicht mehr wegzudenken. Sie werden sowohl in stöchiometrischen Mengen als Synthone für organische Synthesen (z. B. Dötz-Reaktion^[2, 3]) als auch katalytisch (z. B. Metathese-Reaktionen^[4, 5]) eingesetzt.

Fischer-Carben-Komplexe (Bild 1.1) lassen sich als aus einem Metall-Komplex-fragment und einem Carben im Singulett-Zustand zusammengesetzt betrachten. Hierbei resultiert aus einer σ -Hinbindung und einer π -Rückbindung eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung. Da die σ -Hinbindung stärker ist als die π -Rückbindung, verbleibt insgesamt eine positive Partialladung auf dem Carben-

Kohlenstoffatom. Daraus folgt der elektrophile Charakter der Fischer-Carben-Komplexe.

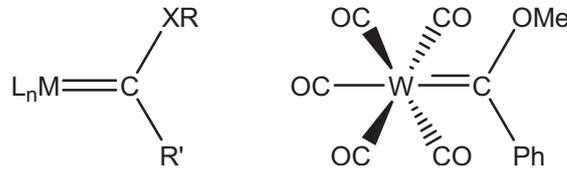


Bild 1.1: Allgemeine Form und typisches Beispiel für Carben-Komplexe des "Fischer-Typs"

Drei weitere Faktoren sind für Fischer-Carben-Komplexe typisch:

- Das Metall liegt in einer niedrigen Oxidationsstufe vor,
- es verfügt über π -Akzeptor-Liganden (häufig CO) und
- das Carben-C-Atom ist heteroatomsubstituiert (Bild 1.1, X = N, O).

Die Bindungsverhältnisse heteroatomstabilisierter Fischer-Carben-Komplexe lassen sich qualitativ durch drei mesomere Grenzstrukturen wiedergeben.

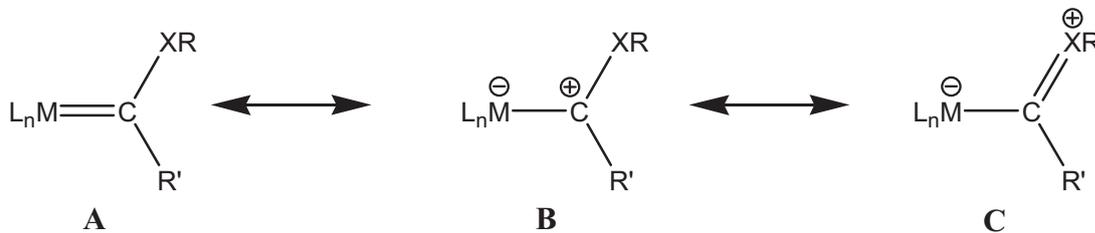


Bild 1.2: Mesomere Grenzstrukturen für heteroatomstabilisierte Fischer-Carben-Komplexe

Heteroatome als Substituenten liefern einen π -Donorbeitrag und verringern dadurch die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs. Durch diese Wechselwirkung wird der Komplex stabilisiert. Der Grenzstruktur C (Bild 1.2) kommt signifikante Bedeutung zu.

Bei nicht-heteroatomsubstituierten Carben-Komplexen ist die Grenzform C naturgemäß ohne Bedeutung, da die Gruppe X nicht als Donor fungiert. Des-

halb hat die Grenzstruktur **B** ein höheres Gewicht, worauf sich die erhöhte Elektrophilie dieser Komplexe begründet.

1.2 Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexe

1.2.1 Synthese

Die Synthese der ersten Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexe gelang *E. O. Fischer* und *F. R. Kreissl* im Jahr 1972.^[6] Sie konnten ein Ethoxyphenyl(ethynyl)carben als Ligand am Chrom(0)- und Wolfram(0)pentacarbonyl-Gerüst aufbauen. Mittlerweile stehen mehrere Syntheserouten für die Darstellung von Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexen zur Verfügung. Es soll aber hier nur die ursprüngliche Methode über die Fischer-Carben-Route vorgestellt werden (Bild 1.3). Sie zeichnet sich durch gute Ausbeuten und eine hohe Variationsbreite bezüglich Zentralmetall und Substituenten aus und ist bis heute die gängigste Methode zur Darstellung von Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexen.

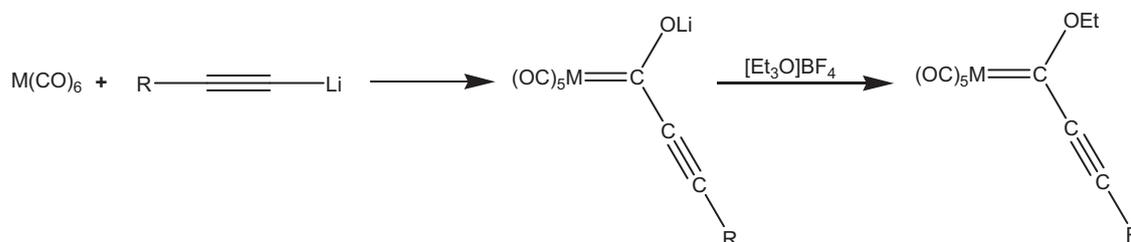


Bild 1.3: Darstellung von Alkynyl(ethoxy)carben-Komplexen über die Fischer-Carben-Route

Mit *n*-Butyllithium deprotonierte terminale Alkine bilden durch Addition an ein Metallcarbonyl ein Acylmetallat. Dieses kann durch Alkylierung mit Oxonium-Salzen $[\text{R}'_3\text{O}]\text{BF}_4$ ^[7] zu den entsprechenden Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexen umgesetzt werden.

1.2.2 Reaktivität

Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexe ermöglichen sehr vielfältige Reaktionen,^[8] wobei besonders die Umsetzungen mit Nucleophilen hervorzuheben sind. Der Angriff von unterschiedlichen Nucleophilen (C-, N-, P-, O-, S-Nucleophile) kann sowohl am Carben-Kohlenstoffatom erfolgen, als auch an dem zum Carben-Kohlenstoff konjugierten β -C-Atom. Wie sich durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur etc.) eine selektive Addition in 3-Position erreichen lässt, soll im Folgenden gezeigt werden. Als Beispiel wird die für diese Diplomarbeit relevante Reaktion eines Alkynyl(ethoxy)carben-Komplexes mit 1,2-Dimethylhydrazin herangezogen.

Wie in Bild 1.4 dargestellt, entstehen bei der Hydrazinolyse des Carben-Komplexes drei verschiedene Produkte:^[9] Hydrazinocarben-Komplexe (**A**), Imidat-Komplexe (**B**) und Dihydropyrazol-5-yliden-Komplexe (**C**). Die ersten beiden entstehen durch Addition des Hydrazins an das Carben-C-Atom und anschließende Eliminierung von EtOH bzw. NH_2Me . Der Dihydropyrazol-5-yliden-Komplex hingegen wird gebildet, wenn der Angriff des Hydrazins in 3-Position erfolgt. Während der Angriff in 1-Position bei tiefen Temperaturen bevorzugt wird (bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht jedoch immer noch ein Gemisch aller drei Komplexe), erfolgt der Angriff am β -C-Atom bei Raumtemperatur selektiv.

Die Reaktion von Alkynyl(alkoxy)carben-Komplexen mit 1,2-Dimethylhydrazin läuft bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten ab und stellt somit eine schnelle und effektive Syntheseroute für Dihydropyrazol-5-yliden-Komplexe dar. Die Entwicklung der N-heterocyclischen Carben-Komplexe soll im folgenden Kapitel näher betrachtet werden.

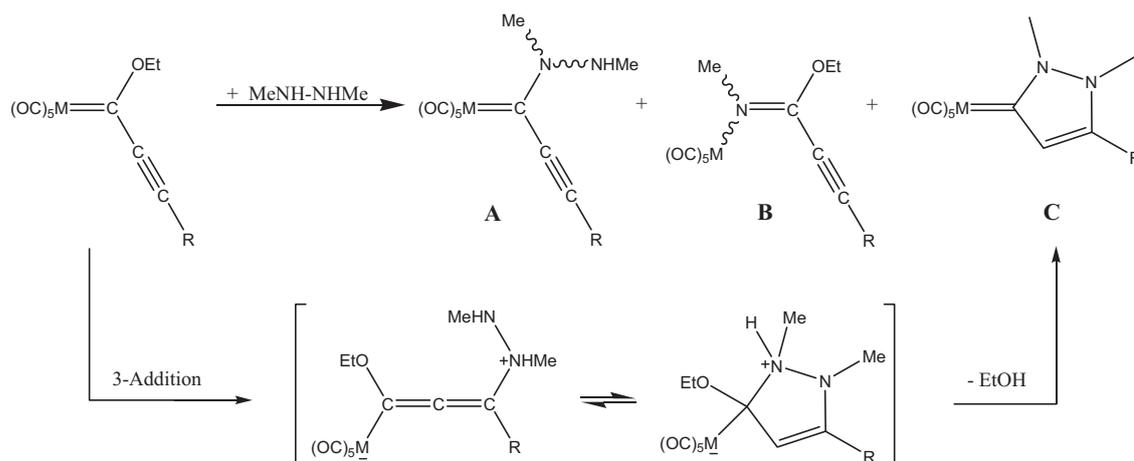


Bild 1.4: Umsetzung eines Alkynyl(ethoxy)carben-Komplexes mit 1,2-Dimethylhydrazin: Bildung von Hydrazinocarben- (A), Imidat- (B), und Dihydropyrazol-5-yliden-Komplexen (C)

1.3 N-Heterocyclische Carbene (NHCs)

1.3.1 Synthese

Als *H. W. Wanzlick*^[10] im Jahre 1962 eine besondere Stabilität für Carbene mit elektronenliefernden Substituenten voraussagte, stellte er die Weichen für die erfolgreiche Isolierung freier Carbene. Im Folgenden wurden Versuche zur Isolierung freier Carbene bevorzugt mit den viel versprechenden Imidazolen unternommen.

Sechs Jahre später, 1968, gelang es *H. W. Wanzlick*^[11] (Berlin) und *K. Öfele*^[12] (München) unabhängig voneinander, die ersten N-heterocyclischen Carben-Komplexe zu isolieren. Wie in Bild 1.5 gezeigt, setzten sie Imidazoliumsalze mit Metall-Komplexen unter Erhitzen um und erhielten so die besagten Carben-Komplexe.