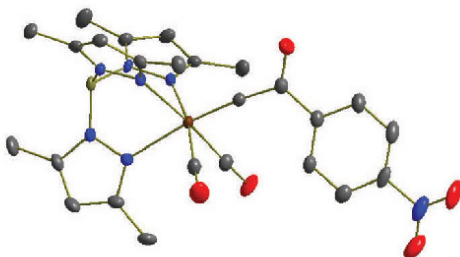




Ragnar Steck (Autor)
**Diazo-Organyl-Verbindungen - Synthese zur
Knüpfung von Übergangsmetall-Kohlenstoff-
Dreifachbindungen**

Ragnar Steck

**Diazo-Organyl-Verbindungen -
Synthone zur Knüpfung von Übergangsmetall-
Kohlenstoff-Dreifachbindungen**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3144>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	1
A.1 Definition und Einteilung von Fischer- und Schrock-Carbin-Komplexen	2
A.2 Bindungssituation in Carbin-Komplexen	8
B. Hintergrund und Synthesekonzept	12
B.1 Synthese von Carbin-Komplexen via Diazoalkane - „Carben- Methode“ -	13
B.2 Synthese von Carbin-Komplexen via metallierter Diazoalkane - „ α -Diazoalkyl-Methode“ -	14
B.3 Auswahl geeigneter Ligandensysteme und Diazoverbindungen	17
C. Ergebnisse und Diskussion	21
C.1 Synthese von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHN}_2$	21
C.2 Synthese von Diazoketonen des Typs $\text{RC}(\text{O})\text{C}(\text{N}_2)\text{H}$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$)	23
C.3 Synthese von Phosphor- und Schwefel-substituierten Diazoalkanen	26
C.4 Darstellung von Übergangsmetallkomplexen des Typs $\text{Tp}'\text{M}(\text{CO})_2\text{I}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)	35
C.5 Darstellung von Quecksilber-metallierten Diazoverbindungen des Typs $\text{Hg}(\text{CN}_2\text{R})_2$	40
C.6 Versuche zur Darstellung von Carbin-Komplexen nach der „Carben-Methode“ - Darstellung eines Diazenido-Komplexes - Untersuchungen zur Stereoselektivität Hypothesen zur Reaktionsfolge Reaktivität von Carbin-Komplexen gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHN}_2$ Molekülstruktur von $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{MoN}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ im Kristall Reaktivität von Diazoverbindungen gegenüber $\text{Tp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\text{I}$ Darstellung von $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{W}(\text{OEt})$	45 47 48 52 53 57 57
C.7 Thermische Zersetzung des Diazenido-Komplexes - Darstellung von Carbin-Komplexen -	58

Bildungsmechanismus von $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	59
C.8 Desilylierung von $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	61
C.9. Desilylierung von $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{MoN}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	62
C.10 Umsetzung lithierter Diazoverbindungen mit Übergangsmetallkomplexen	63
Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}_2\text{Li}$ mit Wolfram-Carbonyl-Halogeniden	63
Umsetzung von $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CN}_2\text{Li}$ mit Übergangsmetall-Komplexen	64
C.11 Darstellung von Carbin-Komplexen des Typs $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (M = Mo, W)	66
C.12 Darstellung von Carbin-Komplexen des Typs $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (M = Mo, W)	70
Molekülstrukturen von $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ im Kristall	74
C.13 Darstellung von Carbin-Komplexen des Typs $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OMe})_2$ (M = Mo, W)	78
Molekülstruktur von $(\text{Tp}'\text{Mo}(\text{O})((\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2))_2)_2\text{O}$	80
C.14 Darstellung von Carbin-Komplexen des Typs $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (M = Mo, W)	83
C.15 Untersuchungen zur Oxidation von Carbin-Komplexen	87
Untersuchungen zur Oxidation des Carbin-Komplexes $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	88
Untersuchungen zur Oxidation des Phosphonato- Substituenten in Komplexen des Typs $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OMe})_2$ (M = Mo, W)	90
C.16 Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Carbin-Komplexen aus $\text{Tp}'\text{M}(\text{CO})_2\text{I}$ (M = Mo, W) und Quecksilber-Diazoverbindungen	92
Versuche zur Darstellung von Ethoxycarbonyl- und Pivaloyl-substituierten Carbin-Komplexen	101

C.17 Untersuchungen zur Funktionalisierung von Carbin-Komplexen an der Keto-Gruppe	101
Umsetzung von $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ mit Hydrazinen	103
Umsetzung von Benzoylcarbin-Komplexen mit lithiierten Diazomethylphosphonaten	105
C.18 Darstellung von Phosponiocarbenen des Typs $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{C}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$; (R = Me, Et)	108
Molekülstruktur von $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{C}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ im Kristall	111
C.19 Untersuchungen zur Ligandensubstitution an Carbin-Komplexen des Typs $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OMe})_2$; (M = Mo, W)	114
Darstellung von $\text{Tp}'(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mo}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OMe})_2$	118
C.20 Untersuchungen zur Umsetzung von Carbin-Komplexen mit Säuren	119
Darstellung von $\text{Tp}'(\text{BF}_4)_2\text{MoCH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	120
Darstellung von $[\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$	121
C.21 Versuche zur Darstellung von α -metallierten Dialkyldiazomethyl- Verbindungen der ersten und zweiten Nebengruppe	122
D. Experimenteller Teil	126
D.1 Allgemeine Arbeitstechnik	126
D.2 Analytische Charakterisierung	127
D.3 Arbeitsvorschriften	134
D.4 Vorschriften zur Synthese von Stoffen, deren Konstitution nicht vollständig gesichert ist	178
D.5 Analytische Daten von Ausgangsstoffen, die gar nicht oder nur teilweise in wissenschaftlicher Literatur publiziert sind	181
E. Zusammenfassung	183
F. Anhang	190
F.1 Kristallografische Daten	190
F.2 Lebenslauf	195
F.3 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	196
F.4 Bestätigung der selbstständigen wissenschaftlichen Arbeit	199