

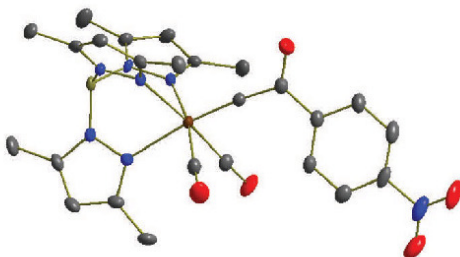


Ragnar Steck (Autor)

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>

Einleitung

A. Einleitung

Über die Synthese von Übergangsmetall-Komplexen, die eine Metall-Kohlenstoff Dreifachbindung tragen und bei denen ein Carbin - Substituent (C-R) an ein Metallzentrum koordiniert ist, wurde im Jahre 1973 erstmals von Fischer und Mitarbeitern berichtet. Solche Verbindungen werden besonders leicht von Metallen ausgebildet, die auch für die Bildung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen bekannt sind, also insbesondere Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re.¹ Seitdem hat sich dieses Feld zügig weiterentwickelt, wofür zum einen das große Interesse an den ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse, als auch ihre mögliche Bedeutung in der organischen Synthese, wie z. B. in der Alkin-Metathese, oder als Intermediate in katalytischen Reaktionen (z. B. die Untersuchungen der Hydrierung von an Metallclustern oberflächlich gebundenem CO zu Methin bei der Fischer-Tropsch-Synthese) verantwortlich ist. Seitdem wurden weit über tausend Komplexe synthetisiert, isoliert und charakterisiert. Die Bedeutung dieser Substanzklasse zeigt sich auch daran, dass inzwischen jährliche Übersichtsartikel² und Bücher³ zu diesem Thema publiziert worden sind.

¹ Manfred Bochmann, Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle, VCH, Weinheim, 1997, 81 ff.

² E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86, 1974, 651 – 663

Adv. Organomet. Chem., 14, 1976, 1 – 32

E. O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100, 1975, 59 – 81

U. Schubert, in F. R. Hartley, S. Patai (Eds.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, John Wiley and Sons, Chichester, 1982, 233 – 243

M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, 25, 1986, 121 – 198

J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.*, 227, 2002, 1 - 58

³ H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss: *Carbyne Complexes*, Weinheim, VCH, 1988

Einleitung

A.1 Definition und Einteilung von Fischer- und Schrock-Carbin-Komplexen

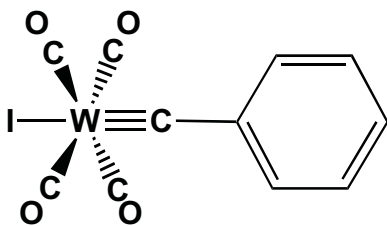
Gegenwärtig teilt man in zwei verschiedene Klassen, den nach ihren Entdeckern benannten Fischer- sowie Schrock- Carbin-Komplexen ein. Charakteristisch für diese sind jeweils folgende Eigenschaften:

1) Fischer-Carbin-Komplexe:

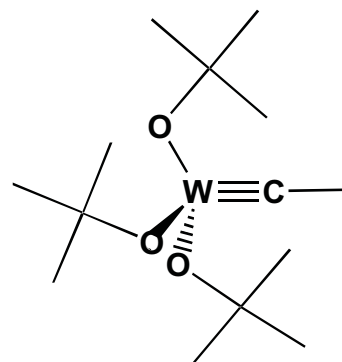
- Das Zentralmetall befindet sich in einer niedrigen Oxidationsstufe
- Die Koordinationssphäre besteht aus π -Akzeptor-Liganden (z. B. CO)
- Das Kohlenstoffatom besitzt elektrophilen Charakter

2) Schrock-Carbin-Komplexe:

- Das Zentralmetall befindet sich in einer hohen Oxidationsstufe
- Die Umgebung besteht aus guten π -Donor-Liganden (z. B. Alkoxy-, Imido- oder Halogeno-Gruppen)
- Das Kohlenstoffatom besitzt nukleophilen Charakter



Fischer-Carbin-Komplex



Schrock-Carbin-Komplex

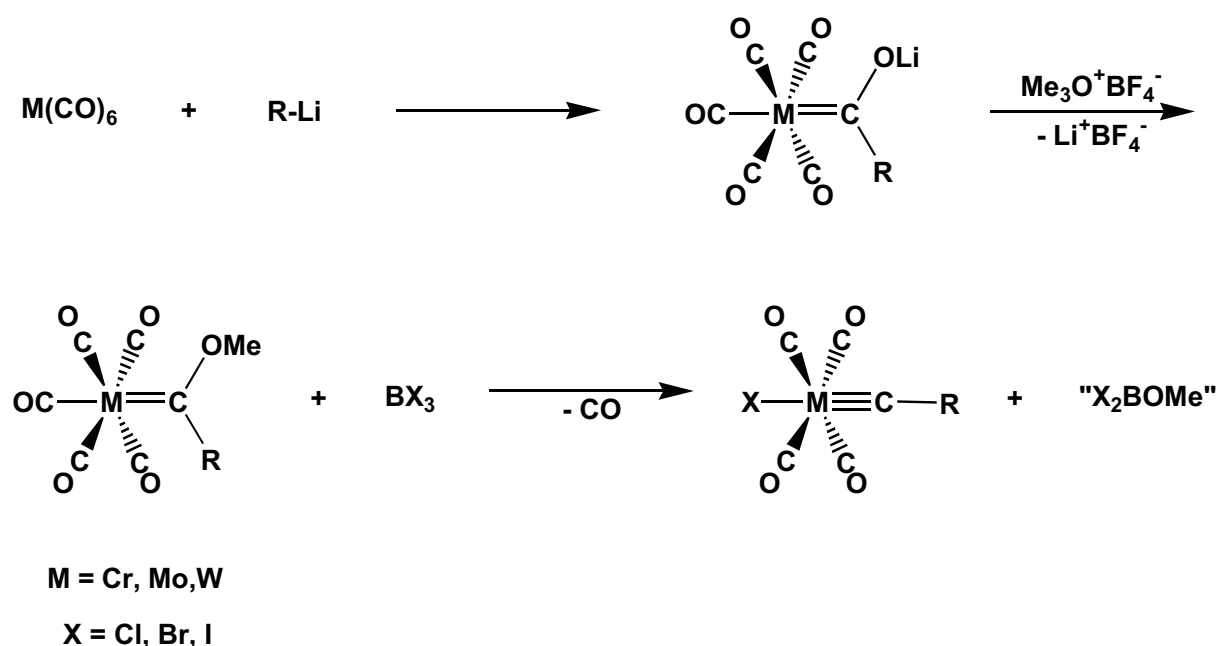
Abb. A.1 Typische Beispiele von Carbin-Komplexen des Fischer- bzw. Schrock-Typs

Einleitung

Nicht vergessen sollte man allerdings, dass es sich bei dieser Klassifizierung um die Beschreibung von Grenzfällen handelt. So gab es in der Zwischenzeit Bemühungen, Carbene herzustellen, die Kriterien von beiden angeführten Klassen besitzen.⁴

Diese auf historische Gründe zurückzuführende Klassifizierung ist zum einen - wie vorstehend beschrieben - auf die unterschiedlichen Eigenschaften und Reaktivität zurückzuführen, als auch auf die unterschiedlichen Synthesewege:

Während man bei der Fischer-Variante von Metallcarbonylen, wie etwa $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) ausgeht, bei denen das Metall in einer niedrigen (in diesem Fall 0) Oxidationsstufe vorliegt, sind bei der Schrock-Variante Metallhalogenide wie WCl_6 geeignete Startreagentien.



Schema A.1 „Fischer-Route“ zur Darstellung von Carbin-Komplexen

⁴ B. Lungwitz, Synthese, Struktur und Reaktivität von ungewöhnlichen Übergangsmetallverbindungen mit mehrfach gebundenen CR-Liganden, Cuvillier Verlag, Göttingen, 1995

B. Lungwitz, A. C. Filippou, J. Organomet. Chem., 498, 1995, 91 - 107

A. C. Filippou, B. Lungwitz, K. M. A. Wanninger, E. Herdtweck, Angew. Chem., 107, 1995, 1007 - 1010; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 1995, 924 - 927

A. C. Filippou, B. Lungwitz, G. Kociok-Köhn, Eur. J. Inorg. Chem., 1999, 1905 - 1910

Einleitung

Die in Schema A.1 gezeigte Reaktionssequenz ist auch die bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt am häufigsten verwendete Methode zur Darstellung von Fischer-Carbin-Komplexen.

Dabei findet im ersten Reaktionsschritt ein nukleophiler Angriff einer Lithiumalkyl(aryl)verbindung auf ein koordiniertes Kohlenmonoxid-Molekül statt, wobei ein Acylanion entsteht. Anschließend wird im zweiten Schritt die Alkoholatgruppe durch Reaktion mit Elektrophilen (z. B. $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ oder $\text{Me}^+\text{OSO}_2\text{F}^-$) in eine Etherfunktion umgewandelt, um dadurch deren Eigenschaften als Abgangsgruppe für den darauffolgenden Reaktionsschritt zu verbessern. Im letzten Teil der Sequenz findet ein elektrophiler Angriff einer Lewissäure auf den Carben-Komplex statt, wodurch ein Halogenidanion in die Ligandensphäre eingeführt wird. Dabei kommt es zur Abspaltung der Alkoxygruppe (in diesem Fall eine Methanolat-Gruppe) und die Dreifachbindung wird gebildet. Als Lewissäuren lassen sich hier Bor-Aluminium- oder Gallium-Halogenide verwenden.⁵

Erwähnt sei noch an dieser Stelle, dass hier die Reaktion des Carben-Komplexes mit der Lewis-Säure nicht, wie ursprünglich gedacht, zur Bildung von Halogensubstituierten Carbenen führt,⁶ was zugleich impliziert, dass halogensubstituierte Carben-Komplexe auf diesem Reaktionsweg nicht zugänglich sind.

Auf diesem Weg lassen sich in hoher Ausbeute nicht nur Alkyl^{7,8,9} und Alkoxy¹⁰, sondern auch Carbin-Liganden mit aromatischen,¹¹ Vinyl,¹² Alkinylliganden,¹³ Thienyl,¹⁴

⁵ E. O. Fischer, H. Hollfelder, F. R. Kreissl, Chem. Ber., G. Huttner, Angew. Chem., 89, 1977, 416 – 417; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16, 1977, 401 – 402

E. O. Fischer, S. Walz, W. R. Wagner, J. Organomet. Chem., 134, 1977, C37 – C39

⁶ Manfred Bochmann, Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle, VCH, Weinheim, 1997, 85 ff.

⁷ E.O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, Angew. Chemie, 85, 1973, 618 – 620; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 1973, 564 - 565

⁸ E. O. Fischer, G. Kreis, Chem. Ber., 109, 1976, 1673 – 1683

⁹ S. Fontana, O. Orama, E. O Fischer, U. Schubert, F. R. Kreissl, J. Organomet. Chem., 149, 1978, C57 – C62

E. O. Fischer, Nguyen Quy Dao, W. R. Wagner, Angew. Chem., 90, 1978, 51; Angew. Chem. Int.

Einleitung

Amino,¹⁵ Imino¹⁶ oder Silyl¹⁷ Gruppen darstellen. Selbst Carbin-Komplexe, bei denen der Substituent ein metallorganischer Rest, wie z. B. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$,¹⁸ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$,¹⁹ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ²⁰ oder $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ²¹ ist.

Ed. Engl., 17, 1978, 50 – 51

Nguyen Quy Dao, E. O. Fischer, W. R. Wagner, D. Neugebauer, Chem. Ber., 112, 1979, 2552 – 2564

Nguyen Quy Dao, M. Jouan, G. P. Fonseca, N. Hoa Tran Huy, E. O. Fischer, J. Organomet. Chem., 287, 1985, 215 - 219

¹⁰ K. C. Stone, G. M. Jamison, P.S. White, J. L. Templeton, Inorg. Chim. Acta, 330, 2002, 161 - 172
G.M. Jamison, P.S. White, J. L. Templeton, Organomet., 10(6), 1991, 1954 - 1959

¹¹ E. O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer, G. Huttner, Chem. Ber., 110, 1977, 53 – 66

E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreissl, P. Braunstein, Chem. Ber., 110, 1977, 3139 - 3148

F. R. Kreissl, W. Uedelhofen, G. Kreis, Chem. Ber., 111, 1978, 3283 – 3293

E. O. Fischer, U. Schubert, H. Fischer, Inorg. Synth., 19, 1979, 172 – 174

H. Fischer, F. Seitz, Organomet. Synth., 3, 1986, 209 – 215

Nguyen Quy Dao, E. O. Fischer, C. Kappenstein, Nouveau J. Chimie, 4, 1980, 85 – 94

¹² E. O. Fischer, W. R. Wagner, F. R. Kreissl, D. Neugebauer, Chem. Ber., 112, 1979, 1320 - 1328
A. E. Enriquez, J. L. Templeton, Organomet., 5, 2002, 852 - 863

B. E. Woodworth, D. S. Frohnapfel, P. S. White, J. L. Templeton, Organomet., 9, 1998, 1655 - 1662.

¹³ E. O. Fischer, H. J. Kalder, F. H. Köhler, J. Organomet. Chem., 81, 1974, C23 – C27
D. S. Frohnapfel, B. E. Woodworth, H. H. Thorp, J. L. Templeton, J. of Phys. Chem. A, 28, 1998, 5665 - 5669

I. J. Hart, A. F. Hill, F. Stone, A. Gordon, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 11, 1989, 2261 - 2267

¹⁴ E. O. Fischer, T. Selmayr, Z. Naturforsch., 32b, 1977, 105 – 107

A. E. Bruce, A. S. Gamble, T. L. Tonker, J. L. Templeton, Organomet., 6, 1987, 1350 - 1352

T. Desmond, F. J. Lalor, J. Fergus, G. Ferguson, M. Parvez, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2, 1984, 75 - 77

¹⁵ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, W. Kalbfus, E. Winkler, J. Organomet. Chem., 65, 1974, C53 - C56

E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine, A. Frank, Angew. Chem., 87, 1975, 781; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 14, 1975, 760

E. O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis, F. R. Kreissl, Chem. Ber., 111, 1978, 3542 – 3551

E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreissl, H. Fischer, P. Friedrich, G. Huttner, J. Organomet. Chem. 128, 1977, C49 – C53