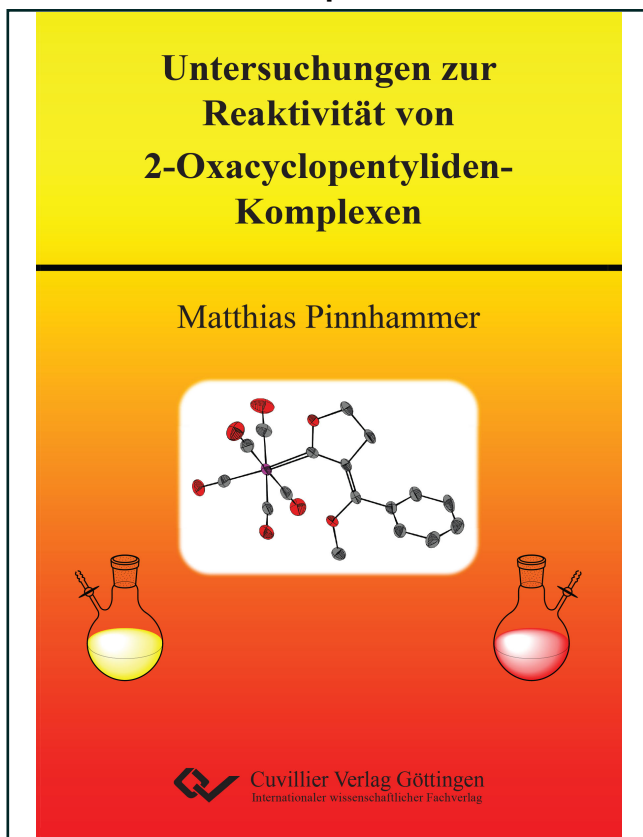




Matthias Pinnhammer (Autor)
**Untersuchungen zur Reaktivität von 2-Oxacyclopentyliden-
Komplexen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7058>

Copyright:

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



1. Einleitung

1. 1. Allgemeines

Die Verknüpfung von organischer und anorganischer Chemie gelang erstmals im Jahre 1760 mit der „*Cadet'schen Flüssigkeit*“, einer arsenorganischen Verbindung, welche bei Versuchen zur Herstellung unsichtbarer Tinten zufällig als Nebenprodukt anfiel ^[1]. Die wahre Struktur konnte von *Louis Claude Cadet de Gassicourt* jedoch noch nicht aufgeklärt werden. Ein weiterer Meilenstein kam im Jahre 1827 mit der Herstellung des ersten Olefin-Komplexes, dem Zeise Salz ^[1,2], hinzu. *Edward Frankland* synthetisierte ab 1849 nach Zink- und Quecksilber- noch zahlreiche weitere Metall-Alkylverbindungen. Neben seinem für diese Zeit bewundernswerten Umgang mit luftempfindlichen Substanzen prägte er damit den Begriff „metallorganisch“ ^[1]. In den laufenden Jahren hat sich aus diesen Entdeckungen heraus die metallorganische Chemie als eigener Zweig entwickelt. Anwendung finden metallorganische Komplexe inzwischen vorwiegend in katalytischen Prozessen wie zum Beispiel der Kunststoffherstellung ^[3] oder in der Synthese von Naturstoffen ^[4-6]. In der Natur kommen Metallkomplexe in vielfältiger Form vor ^[7-9]. Etwa zwei Drittel aller Enzyme tragen Metallionen. Rund ein Drittel aller Proteinenzyme sowie sämtliche RNS-Enzyme enthalten Metallionen als wesentlichen Bestandteil, bzw. in ihren aktiven Zentren ^[10-12]. Viele Redoxreaktionen im menschlichen Körper wären ohne Metalle nicht möglich.

Naturstoffe, werden im Organismus durch eine Reihe von Enzymen produziert ^[11, 13-15]. Diese meist sehr komplexen Verbindungen stellen eine Herausforderung für die Synthese dar ^[13, 14, 16, 17]. Hier haben sich besonders Carben-Komplexe bewährt. Sie scheinen als Zugangsmöglichkeit für viele Naturstoffe ideal geeignet zu sein ^[4-6, 18-24].



1. 2. Carben-Komplexe

Im Jahre 1964 wurden die ersten Carben-Komplexe durch *A. Maasböl* und *E. O. Fischer* gezielt dargestellt^[25]. Diese Komplexe zeichnen sich durch eine formale Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung aus. Man spricht auch von metallstabilisierten Carbenen, da der Carben-Ligand teilweise wie ein freies Carben reagiert (z. B. bei Cyclopropanierungsreaktionen^[26]).

Es wird grob zwischen zwei Arten von Carben-Komplexen unterschieden, welche nach den jeweiligen Entdeckern benannt^[27] wurden. Die Einteilung erfolgt anhand von Elektrophilie bzw. Nukleophilie des Carben-Kohlenstoffatoms in „Fischer-“ und „Schrock-Typ“-Komplex (Abbildung 1. 2. 1).

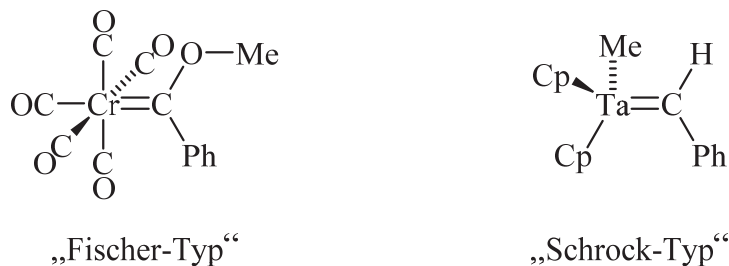


Abbildung 1. 2. 1: Beispiele für „Fischer-Typ“- und „Schrock-Typ“-Carben-Komplexe

Das Carben-Kohlenstoffatom in „Fischer-Typ“-Carben-Komplexen ist elektrophil. Diese treten überwiegend bei Komplexen der späten Übergangsmetalle auf und liegen in niedrigen Oxidationsstufen vor. Um den Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoffatom mesomer auszugleichen, ist mindestens ein π -Donor-Substituent an dieses gebunden. Die übrigen Liganden von „Fischer-Typ“-Carben-Komplexen sind meist stark elektronenziehend.

Bei Carben-Komplexen des „Schrock-Typs“ zeigt das Carben-Kohlenstoffatom nukleophile Eigenschaften. Diese Art von Komplexen ist vorwiegend bei frühen Übergangsmetallen anzutreffen, welche im Allgemeinen in hoher Oxidationsstufe vorliegen. Zur Stabilisierung tragen sie oft Liganden mit formal negativer Ladung.

Die Reaktivität der beiden Carben-Komplex-Typen kann anhand der folgenden Modelle erklärt werden.

Beim „Fischer-Typ“-Komplex wird der Carben-Einheit überwiegend Singulett-Charakter zugeschrieben (Abbildung 1. 2. 2). Das freie Elektronenpaar des Carben-Kohlenstoffs wechselwirkt mit einem leeren Orbital am Zentralmetall und bildet eine σ -Hinbindung zum Metallatom aus. Dieses bildet zusätzlich durch Wechselwirkung eines besetzten d-Orbitales mit dem unbesetzten p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms eine π -Rückbindung aus. Aufgrund der übrigen meist stark elektronenziehenden Liganden und der höheren Elektronegativität später Übergangsmetalle ist diese Rückbindung jedoch relativ schwach, wodurch sich der elektrophile Charakter des Carben-Liganden erklärt.

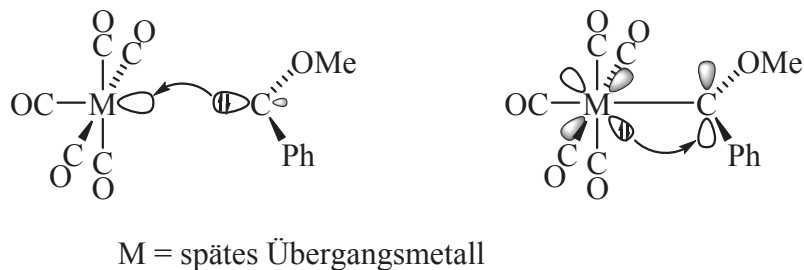


Abbildung 1. 2. 2: Bindungsmodell für „Fischer-Typ“-Carben-Komplexe

Das Bindungsmodell des „Schrock-Typ“-Komplexes geht von einem Triplett-Carben aus (Abbildung 1. 2. 3). Metall und Carben-Kohlenstoff bilden eine relativ schwache Doppelbindung aus. Aufgrund der geringen Elektronegativität früher Übergangsmetalle und der elektronendonierenden Liganden ist die Elektronendichte in dieser Doppelbindung in Richtung Carben-Kohlenstoffatom verschoben, wodurch sich das nukleophile Verhalten des Carben-Kohlenstoffs erklärt.

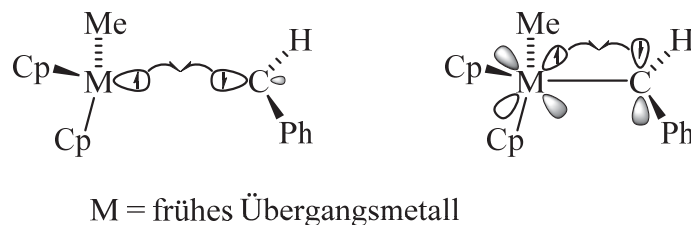


Abbildung 1. 2. 3: Bindungsmodell für „Schrock-Typ“-Carben-Komplexe

Carben-Komplexe des „Schrock-Typs“ werden überwiegend als Katalysatoren eingesetzt (zum Beispiel in der Polymerisation ^[3, 28]) und für Wittig-Typ-Reaktionen verwendet.



Nur wenige Jahre später wurde mit dem *N*-heterozyklischen Carben-Komplex noch eine dritte Art von Carben-Komplexen entdeckt. Sein *N*-heterozyklischer Carben-Ligand (NHC-Ligand) zeichnet sich durch meist zwei an das Carben-Kohlenstoffatom gebundene Stickstoffatome aus, welche das Carben mit ihren freien Elektronenpaaren stabilisieren ^[29–31] (Abbildung 1. 2. 4).

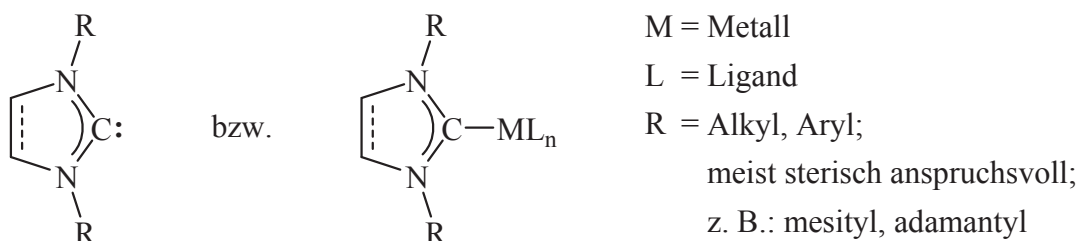


Abbildung 1. 2. 4: *N*-heterozyklische Liganden und Carben-Komplexe

Über die Substituenten an den Stickstoffatomen können die sterischen und elektronischen Verhältnisse der Komplexe sehr stark variiert bzw. gesteuert werden ^[30]. Ein Vergleich mit „Fischer-Typ“-Carben-Komplexen (Abbildung 1. 2. 1) ist nur bedingt möglich ^[32].

N-heterozyklische Carben-Komplexe (NHC-Komplexe) haben sich besonders in katalytischen Anwendungen bewährt. Durch ihre großen Variationsmöglichkeiten können die Reaktivität und die Selektivität von Katalysatoren vergleichsweise gut und leicht gesteuert werden. NHC-Komplexe erzielen inzwischen zum Teil noch bessere Erfolge als Komplexe mit Phosphan-Liganden ^[30, 33]. Beispielsweise trägt der Grubbs-Katalysator der zweiten Generation ebenfalls einen NHC-Liganden ^[34].

Die Synthese von *N*-heterozyklischen Carben-Komplexen gestaltet sich vergleichsweise einfach. Der NHC-Ligand, der meist einen Imidazol-Grundkörper trägt, wird über Methoden der rein organischen Chemie hergestellt ^[30, 33]. In Form eines Imidazolium-Salzes wird er meist in situ zum *N*-heterozyklischen Carben deprotoniert und an ein Metall koordiniert ^[30–32, 35] (Abbildung 1. 2. 5).

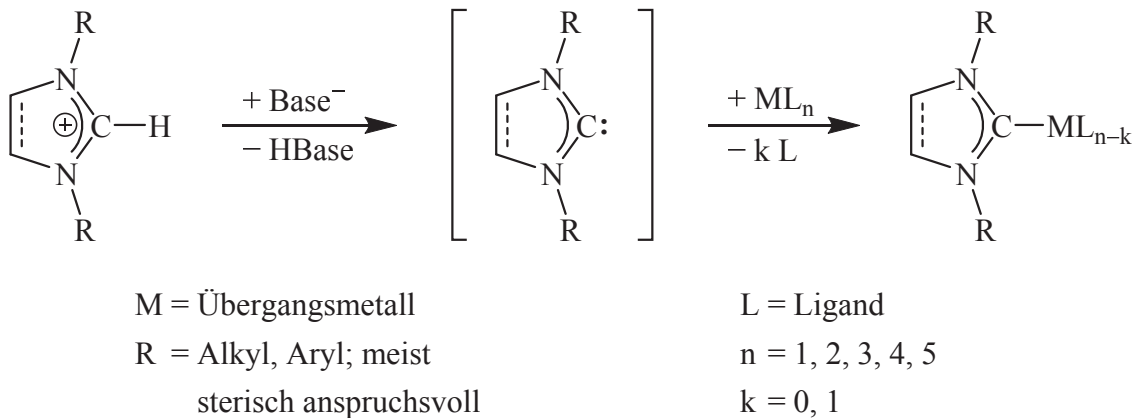


Abbildung 1. 2. 5: Synthese eines NHC-Komplexes

Die ersten Synthesen dieser Art gelangen 1968 in den Arbeitsgruppen von *H.-W. Wanzlick* und *K. Öfele* durch einfaches Erhitzen eines Imidazoliumsalzes mit Metallkomplexen ^[36]. Sehr frühe Arbeiten in dieser Richtung wurden auch von *M. F. Lappert* und Mitarbeitern durchgeführt. Hierbei wurde von vierfach heteroatom-substituierten Olefinen ausgegangen, welche durch Metallinsertion in zwei Carben-Liganden gespalten werden ^[37, 38].

Bereits einige Jahre zuvor wurden auch erste Versuche zu Carbenen allgemein unternommen ^[39]. Das Potential das in diesen Verbindungen und ihren Komplexen steckt wurde zur dieser Zeit noch nicht erkannt. Erst drei Jahrzehnte später konnten in der Arbeitsgruppe von *Arduengo* auch die ersten freien Carbene isoliert werden ^[31, 32, 40].

Da in dieser Arbeit keine Komplexe des „Schrock-Typs“ untersucht oder verwendet wurden und NHC-Komplexe nur eine untergeordnete Rolle spielen, soll im Folgenden nur auf die Reaktivität und Synthese von „Fischer-Typ“-Carben-Komplexen eingegangen werden.



1. 3. **Reaktivität von Carben-Komplexen des „Fischer-Typs“**

Aufgrund der vergleichsweise schwachen Rückbindung liegt bei Komplexen des „Fischer-Typs“ eine partiell positive Ladung am Carben-Kohlenstoffatom vor. Dies bedingt zum einen ein elektrophiles Verhalten (Abbildung 1. 3. 1).

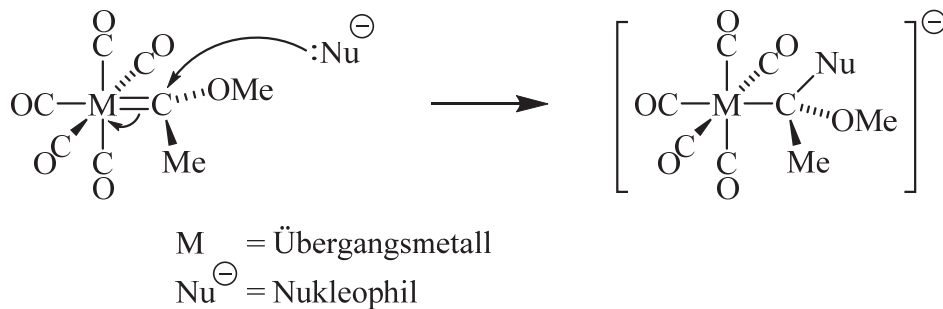


Abbildung 1. 3. 1: Nukleophiler Angriff am „Fischer-Typ“-Carben-Komplex

Zum anderen führt der Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoff dazu, daß Protonen in α -Position zum Carben-Kohlenstoffatom azid sind [4, 23, 27, 41, 42]. Die als Folge einer Deprotonierung entstehende negative Ladung kann mesomer auf dem Metall stabilisiert werden, wo die Elektronendichte an die elektronenziehenden Liganden abgegeben wird (Abbildung 1. 3. 2).

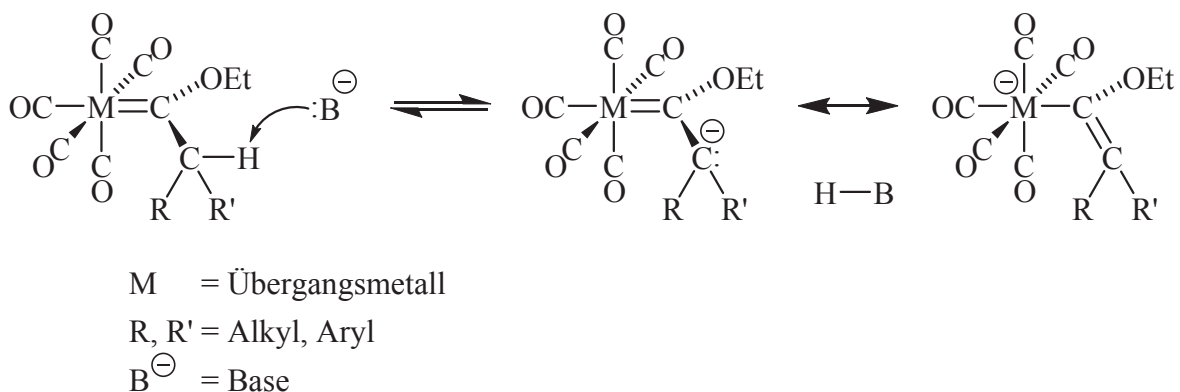


Abbildung 1. 3. 2: Deprotonierung und mesomere Stabilisierung von Carben-Komplex-Anionen des „Fischer-Typs“



Carben-Komplexe werden auch gerne mit Estern verglichen, da hier, bedingt durch die Carbonylgruppe, ebenfalls die Azidität der benachbarten CH-Protonen relativ stark erhöht ist. Allerdings ist der Effekt bei Carben-Komplexen deutlich stärker ausgeprägt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß im Allgemeinen mehrere Carbonyl-Einheiten für den Elektronen-zug und die mesomere Stabilisierung der negativen Ladung verantwortlich sind. Bei Estern hingegen wird die Azidität nur durch eine Carbonylgruppe erhöht. Der pK_a -Wert von Penta-carbonyl(methoxy-methyl-carben)chrom liegt zum Beispiel bei 8 ^[23, 41, 42], für aliphatische CH-Protonen ungewöhnlich niedrig. Dies entspricht etwa der Azidität der OH-Gruppe von *para*-Cyanophenol ^[41 - 43]. Als organisches Vergleichsmolekül kann hier Essigsäureethylester herangezogen werden. In diesem Fall liegt der pK_a -Wert mit 24 ^[44] jedoch um einige Zehnerpotenzen darüber, weshalb Carben-Komplexen nur bedingt mit Estern verglichen werden können. Für die Deprotonierung eines Esters ist deshalb Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder eine noch stärkere Base nötig, für Carben-Komplexe reichen schwächere Basen wie beispielsweise Triethylamin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder auch Alkoholate ^[45]. Der Vergleich von Carben-Komplexen mit Estern eignet sich auch für die Vorhersage bzw. Berechnung von NMR-Spektren. „Vernünftige“ Werte für das Carben-Kohlenstoffatom können auf diese Weise zwar nicht erhalten werden, aber für die übrigen, daran gebundenen Atome, werden meist relativ brauchbare Ergebnisse erhalten.



1. 4. Synthese von „Fischer-Typ“-Carben-Komplexen

1. 4. 1. Darstellung einfacher Carben-Komplexe

Die Synthese von Carben-Komplexen des „Fischer-Typs“ erfolgt meist durch Angriff eines Carbanions (z. B. aus Phenyllithium) an einem Carbonyl-Liganden und anschließender Alkylierung des entstandenen Acylats mit Meerweinsalz $[\text{R}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)^[22, 24, 25, 27, 46, 47] (Abbildung 1. 4. 1).

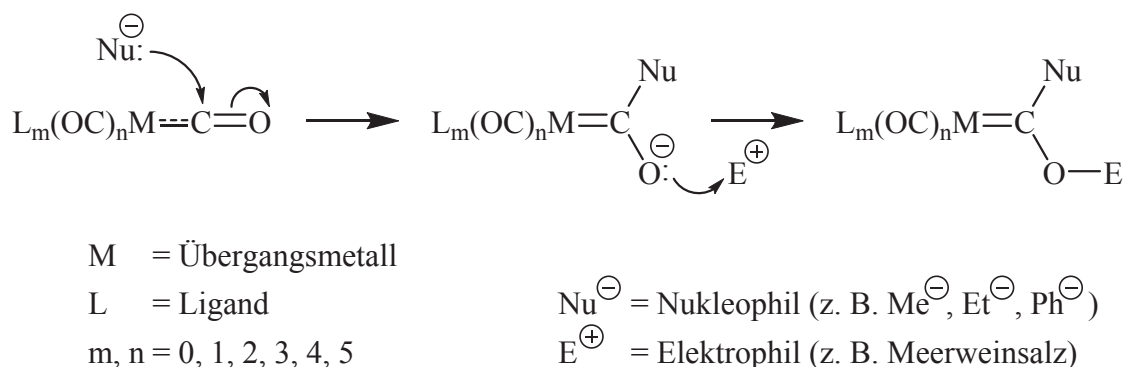


Abbildung 1. 4. 1: Beispiel für die Synthese eines „Fischer-Typ“-Carben-Komplexes

1. 4. 2. Darstellung zyklischer Carben-Komplexe mit Ethylenoxiden

Ausgehend von einfachen offenkettigen Carben-Komplexen kann man durch Umsetzung mit Ethylenoxid zu Komplexen mit zyklischen Carben-Liganden gelangen^[48, 49]. Dazu wird das zum Carben-Komplex in α -Position stehende Kohlenstoffatom zunächst mit *n*-Butyllithium deprotoniert. Anschließend wird mit Ethylenoxid unter Abspaltung der Alkoholatgruppe der Zyklus aufgebaut^[48] (Abbildung 1. 4. 2).

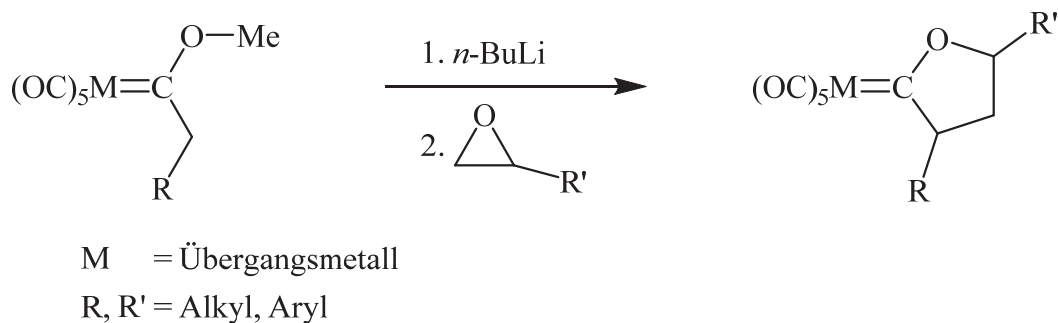


Abbildung 1. 4. 2: Darstellung zyklischer Carben-Komplexe mittels Ethylenoxid

Wird anstelle von Ethylenoxid ein zyklischer Ether eingesetzt, so sind auf diesem Wege auch Carben-Komplexe mit größeren Ringen zugänglich ^[50].

1. 4. 3. Darstellung zyklischer Carben-Komplexe mit Alkinolen

1987 wurde von *K. H. Dötz* und *W. Sturm* eine alternative Methode zur Darstellung zyklischer Carben-Komplexe vorgestellt, welche besonders für Chrom- und Wolfram-Komplexe geeignet ist ^[51] (Abbildung 1. 4. 3). Durch Bestrahlung wird zunächst ein Carbonyl-Ligand verdrängt. Die freie Koordinationsstelle wird danach durch ein Alkinol besetzt, welches anschließend in einen zyklischen Carben-Liganden umlagert ^[50, 51]. Für andere Übergangsmetalle kann die freie Koordinationsstelle natürlich auch auf anderem Wege erzeugt werden.

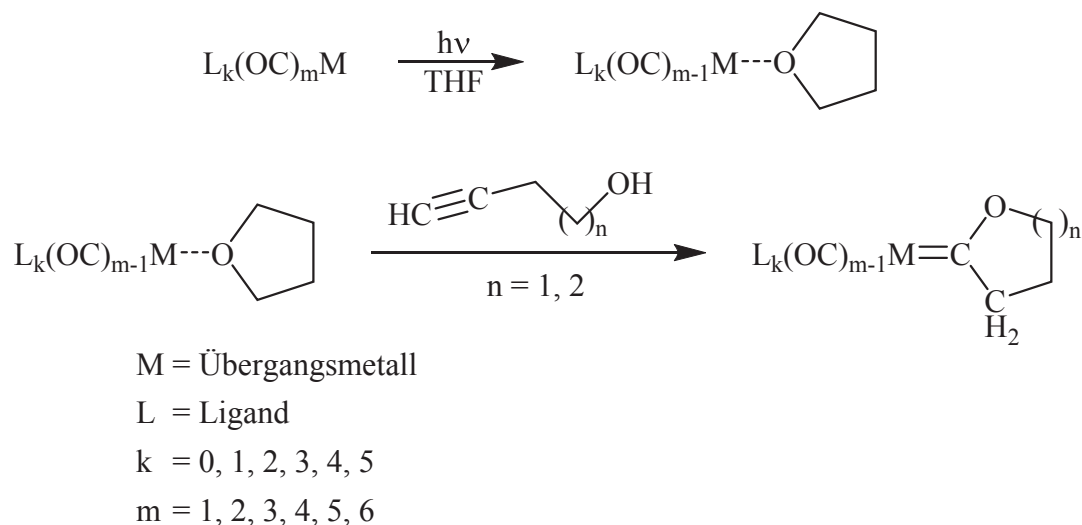


Abbildung 1. 4. 3: Darstellung zyklischer Carben-Komplexe mittels Alkinol



1. 5. α,β -ungesättigte Carben-Komplexe

1. 5. 1. Synthese von α,β -ungesättigten Carben-Komplexen

Die einfachste Darstellung eines α,β -ungesättigten Carben-Komplexes erfolgt durch Reaktion von Chrom- oder Wolframhexacarbonyl mit einem geeigneten Lithiumorganyl. Auf diesem direkten Wege synthetisierten *R. Dietz* und *K. H. Dötz* 1977 aus 1-Cyclopenten-1-yl-lithium^[56] und Chromhexacarbonyl den α,β -ungesättigten Carben-Komplex Pentacarbonyl(1-cyclopenten-1-yl-methoxy-carben)chrom^[57] (Abbildung 1. 5. 1).

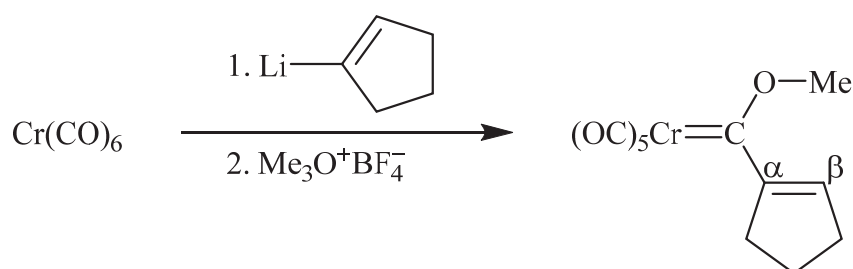


Abbildung 1. 5. 1: Synthese von Pentacarbonyl(1-cyclopenten-1-yl-methoxy-carben)chrom

Mit dieser einfachen Methode lassen sich α,β -ungesättigte nichtzyklische Carben-Komplexe leider nur bedingt darstellen, da entsprechende Lithiumorganyle meist nur schwer zugänglich sind.



Dieses Problem läßt sich jedoch sehr einfach umgehen. Wie in Kapitel 1. 3 erläutert, lassen sich „Fischer-Typ“-Carben-Komplexe sehr leicht am zum Carben α -ständigen Kohlenstoffatom deprotonieren und anschließend alkylieren. Sowohl einfache als auch doppelte Alkylierungen sind möglich ^[42, 49, 58 – 60] (Abbildung 1. 5. 2 oben).

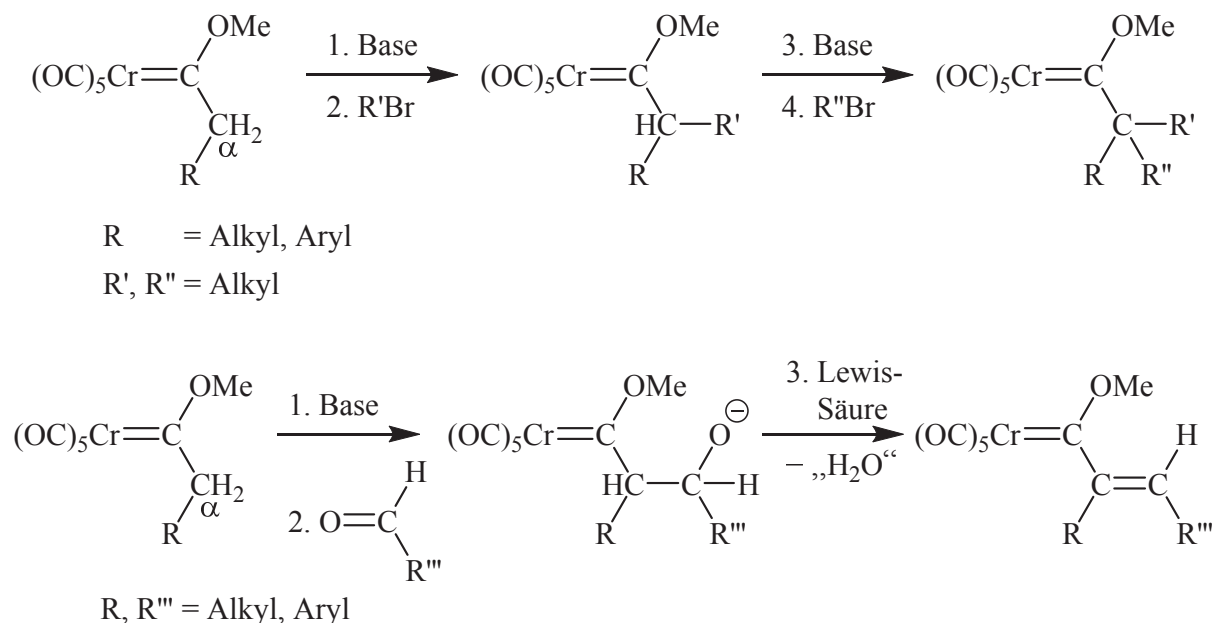


Abbildung 1. 5. 2: Alkylierung eines Carben-Komplexes in α -Position
bzw. Kondensation mit einem Aldehyd

Durch Kondensation mit Aldehyden lassen sich auf diesem Wege auch α,β -ungesättigte Carben-Komplexe darstellen ^[5, 61] (Abbildung 1. 5. 2 unten). Komplexe dieses Typs bieten ein sehr breites Anwendungsspektrum. Gerade Chrom-Komplexe eröffnen in dieser Hinsicht sehr viele Möglichkeiten, worauf im nächsten Kapitel näher eingegangen werden soll.



1. 5. 3. Die [3+2+1]-Benzanellierung

Im Jahre 1975 beobachtete und beschrieb *K. H. Dötz* erstmals eine neue Art der Reaktivität von Carben-Komplexen gegenüber Alkinen ^[64]. Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl-(methoxy-phenyl-carben)chrom mit Diphenylethin (Tolan) kam es zur Benzanellierung, einer formalen [3+2+1]-Cycloaddition (Abbildung 1. 5. 4).

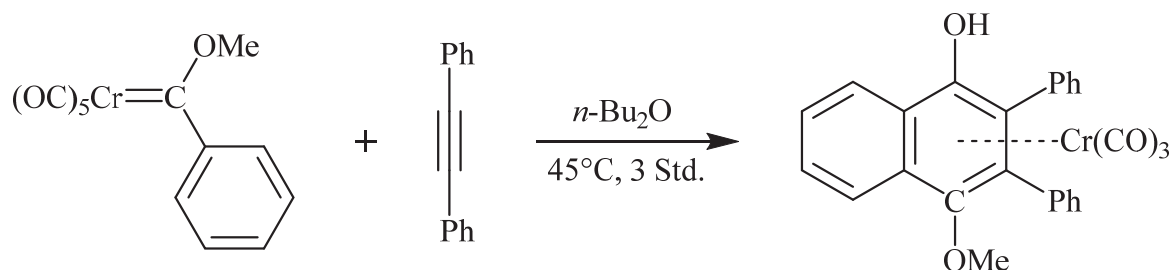


Abbildung 1. 5. 4: Die [3+2+1]-Benzanellierung

Diese Reaktion erfolgt sowohl thermisch als auch photochemisch. Sie wird häufig auch als Dötz-Reaktion bezeichnet ^[4]. Inzwischen wurden weit über 100 Artikel zu dieser Reaktion veröffentlicht. Besonders im Bereich der organischen Chemie haben sich große Möglichkeiten für Anwendungen in Totalsynthesen aufgetan ^[4, 5, 18, 24, 27, 62, 66]. Die Umsetzung von Aminocarben-Komplexen mit Alkinen liefert meist ein Pyrrolidon-Derivat. Die damit verbundenen möglichen Anwendungen wurden vorwiegend von *H. Rudler* u. a. untersucht ^[4, 6, 22 – 24, 65].



Der mechanistische Ablauf der Benzanellierung ist inzwischen weitgehend geklärt^[4, 5, 18, 27, 62] und in Abbildung 1. 5. 5 dargestellt:

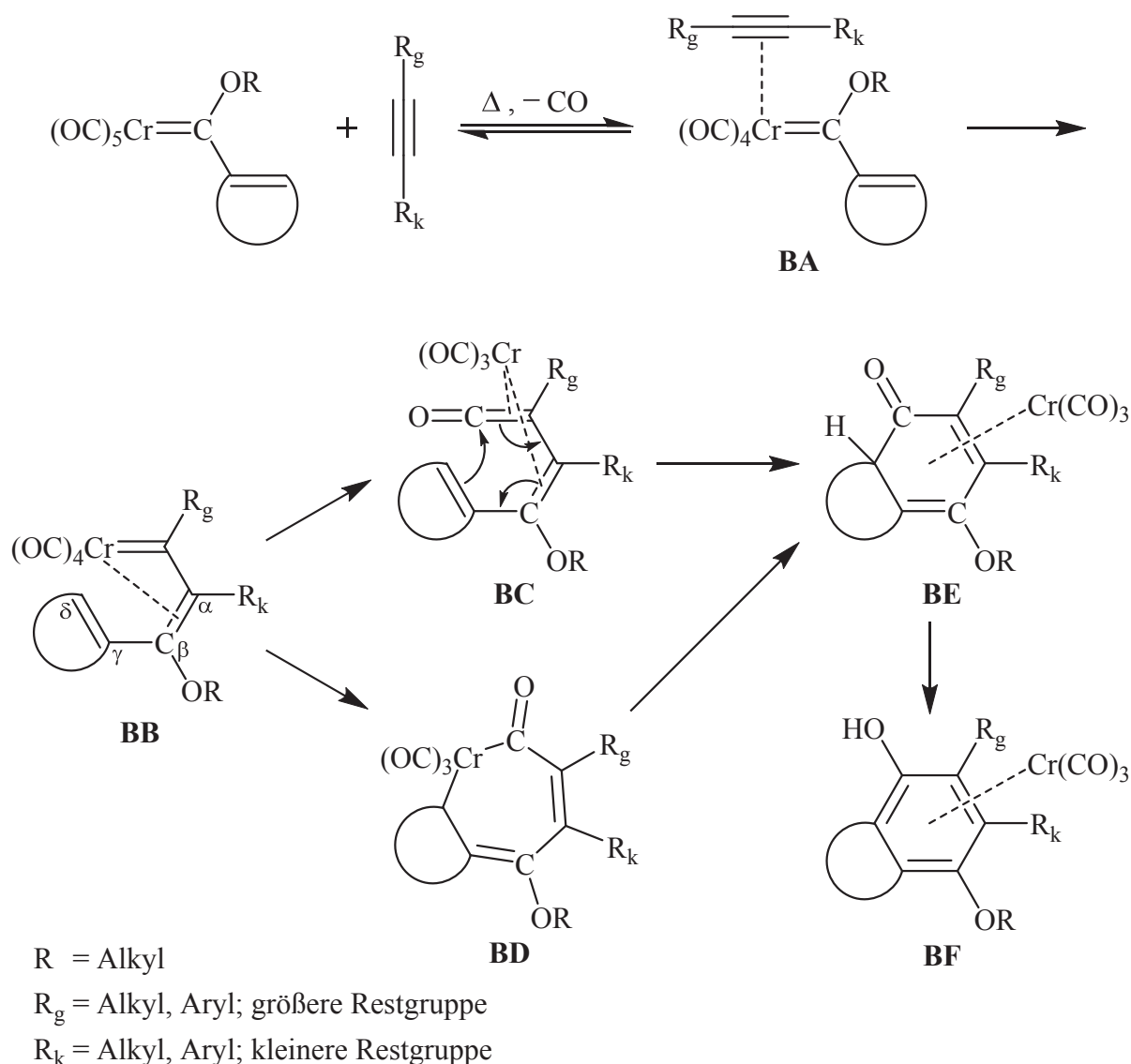


Abbildung 1. 5. 5: Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung^[4]

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gilt die Abspaltung eines Carbonyl-Liganden. An die dadurch geschaffene freie Koordinationsstelle lagert das Alkin unter Bildung des Intermediats **BA** an. Aus sterischen Gründen ist eine Orientierung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung mit dem größeren Rest R_g in Nachbarschaft zum *trans*-Carbonyl-Liganden und dem kleineren Rest R_k benachbart dem Carben-Liganden begünstigt. Anschließend insertiert das Alkin in die Metall-Carben-Bindung und es entsteht die $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -doppelt ungesättigte Zwischenstufe **BB**. Der Alkin-Kohlenstoff mit der kleineren Restgruppe R_k befindet sich nun in direkter Nachbar-