

Vertiefte Organische Chemie:

Metallorganische Reagenzien und Katalysatoren in der Organischen Synthese

1. Einführung

- 1.1 Liganden und Symbolik
- 1.2 Elektronen-Zählung
- 1.3 Carbonyl-Komplexe
- 1.4 Olefin-Komplexe
- 1.5 Reaktionstypen
- 1.6 Katalyse-Cyclen

2. Palladium-Katalyse

2.1 Kreuzkupplungen

2.1.1 Übersicht

2.1.2 Kumada-Kupplung

T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158–163.

2.1.3 Negishi-Kupplung

E.-i. Negishi, F. Liu in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 1–47.

2.1.4 Stille-Kupplung

a) T. Mitchell in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 167–202. b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 803–502.

2.1.5 Suzuki-Kupplung

A. Suzuki in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 49–97.

2.1.6 Sonogashira-Hagihara-Kupplung

K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 203–229.

2.1.6.1 Bergman-Cyclisierung

R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25–31.

2.1.6.2 Endiin-Antibiotika

K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453–1481.

2.1.7 Buchwald-Hartwig- Aminierung

S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818; J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852–860.

2.2 Heck-Reaktion

S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 99–166.

2.2.1 Mechanismus

2.2.2 Naturstoffsynthese: (+)-Lycoricidin

T. Hudlicky, H. F. Olivio, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9694–9696.

2.3 Palladium-Allyl-Komplexe

2.3.1 Allylische Alkylierung

G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257–276.

2.3.1.1 Regio- und Stereochemie

2.3.1.2 Allylschutzgruppen

2.3.1.3 Vinylcyclopropane

J. Tsuji, I. Minami, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 140–145.

2.3.2 Saegusa-Ito-Oxidation

Y. Ito, T. Hirao, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011–1013.

2.3.2.1 Variante nach Tsuji

J. Tsuji, Y. Kobayashi, H. Kataoka, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1475–1478.

2.3.2.2 Synthese von Methyljasmonat

H. Kataoka, T. Yamada, K. Goto, K. Tsuji, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4107–4112.

2.3.3 Allylkationen aus Vinylepoxiden

2.3.4 Asymmetrische Allylische Alkylierung

G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336–345.

Synthese von (–)-Swainsonin: B. M. Trost, D. E. Patterson, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3279–3284.

3. Metathese von Alkenen und Alkinen

3.1 Alken-Metathese

M. Schuster, S. Blechert, *Chemie in Unserer Zeit* **2001**, *35*, 24–29.

T. M. Trnka, R. H. Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.

A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172.

S. Blechert, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1393–1399.

R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413–4450.

S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371–388.

M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144.

3.1.1 Einleitung

3.1.1.1 Definition

3.1.1.2 Petrochemische Anwendungen

3.1.2 Homogene Katalyse

3.1.2.1 Mechanismus

3.1.2.2 Katalysatoren

3.1.3 Kreuzmetathese (CM)

O. Brümmer, A. Rückert, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441–446.

3.1.4 Ringöffnungsmetathese (ROM)

M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257–259.

3.1.5 Ringschlußmetathese (RCM)

3.1.5.1 Naturstoffsynthese: Epothilon

Z. Yang, Y. He, D. Yourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170.

3.1.5.2 Wirkstoffsynthese: NK 1-Antagonist

D. J. Wallace, J. M. Goodman, D. J. Kennedy, A. J. Davies, C. J. Cowden, M. S. Ashwood, I. F. Cottrell, U.-H. Dolling, P. J. Reider, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 671–674.

3.1.6 Ringumlagerungsmetathesen

3.1.6.1 Alken und Cycloalken

R. Stragies, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 169–170.

U. Voigtmann, S. Blechert, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3971–3974.

U. Voigtmann, S. Blechert, *Synthesis* **2000**, 893–898.

H. Ovaa, R. Stragies, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, S. Blechert, *Chem. Commun.* **2000**, 1501–1502.

R. Stragies, S. Blechert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9584–9591.

3.1.6.2 Zwei Alkene und ein Cycloalken

R. Stragies, S. Blechert, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8179–8188.

3.1.7 Polymerisationen

3.1.7.1 Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP)

3.1.7.2 Acyclische Dien-Metathese (ADMET)

3.2 En-In-Metathese

3.2.1 Mechanismus

3.2.2 Naturstoffsynthese: (–)-Stemoamid

A. Kinoshita, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8356–8357.

3.2.3 Domino-En-In-Metathese-Diels-Alder-Reaktion

D. Bentz, S. Laschat, *Synthesis* **2000**, 1766–1773.

3.3 Alkin-Metathese

3.3.1 Prinzip

3.3.2 Katalysatoren

3.3.3 Mechanismus

3.3.4 Naturstoffsynthese. PGE₂-1,15-Lacton

A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1292–1294.

A. Fürstner, K. Grela, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11799–11805.

4. Industrielle Verfahren

H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, 2007.

4.1 Petrochemische Vorprodukte

4.1.1 Crackverfahren

4.1.2 Acetylen

4.1.3 Synthesegas

4.1.4 Fischer-Tropsch-Verfahren

4.1.5 Degussa-Verfahren

4.2 Homogene Metall-Katalyse

M. Röper, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 126–135.

4.2.1 SHOP-Verfahren

4.2.2 Wacker-Verfahren

R. Jira, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9196–9199.

4.2.3 Hydroformylierung

4.2.4 Monsanto-Essigsäure-Verfahren

4.2.5 Reppe-Carbonylierung

4.2.6 Hydrocyanierung

4.2.7 Cyclodimerisierung von Butadien

5. Cobalt-Komplexe

5.1 Cobalt-Alkin-Komplexe

P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 323.

5.2 Schutz- und Hilfsgruppe

K. M. Nicholas, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3475–3478.

S.D. Najdi, M. M. Olmstead, N. E. Schore, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 335–358.

5.3 Nicholas-Reaktion

Übersicht: K. M. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 207–214.

5.4 Pauson-Khand-Reaktion

Übersicht: N. E. Schore, *Org. React.* **1991**, 40, 1.

5.4.1 Mechanismus

5.4.2 PKR bei Raumtemperatur

M. Thommen, R. Keese, *Synlett* **1997**, 231.

Übersicht: O. Gais, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 955–958.

5.4.3 Katalytische PKR

M. E. Krafft, L. V. R. Bonaga, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3822–3826.

5.4.4 Naturstoffsynthese: (+)-Epoxydictymene

T. F. Jamison, S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4353–4363.

5.5 Alkin-Trimerisierung nach Vollhardt

K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 1–8.

K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525–541.

5.5.1 Mechanismus

5.5.2 Naturstoffsynthese: Östron

R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5253–5261.

5.5.3 Esoterische Aromaten

R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3150–3152.

D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1200–1202.

5.5.4 Heterocyclensynthese

R. A. Earl, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4786–4800.

6. Chrom-Verbindungen

6.1 Carbenkomplexe

6.1.1 Reaktionsverhalten

Übersichten: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; W. D. Wulff, *Adv. Metal-Organic Chemistry* **1989**, 1, 209; K. H. Dötz, *New J. Chem.* **1990**, 14, 433; W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg. B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1065; W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 470. Übersicht zum Isolobalkonzept: R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725–739.

6.1.2 Synthese

E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.

6.1.3 Cyclopropanierung

6.1.4 Dötz-Reaktion

K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672;
F. Hohmann, S. Siemoneit, M. Nieger, S. Kotila, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 6, 853.
Übersicht: K. H. Dötz, J. Stendel in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg. D. Astruc), Wiley-VCH 2002, S. 250–296.

6.1.5 Naturstoffsynthese

K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 57–75;
K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5797–5802;
K. H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1220–1201.

6.1.6 Asymmetrische Staudinger-Reaktion

L. S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1109;
Übersicht: O. Kiehl, H.-G. Schmalz in *Organic Synthesis Highlights IV* (Hrsg. H.-G. Schmalz), Wiley-VCH, 2000, 71–76.

6.2 Arentricarbonylchrom(0)-Komplexe

Übersichten: M. F. Semmelhack, *Compreh. Org. Synth.* **1992**, 4, 315; F. Rose-Munch, E. Rose in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg. D. Astruc), Wiley-VCH 2002, S. 368–399.

6.2.1 Chiralität

G. Jaouen, A. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3547–3550.

6.2.2 Naturstoffsynthese: (+)-Ptilocaulin

H. G. Schmalz, K. Schellhaas, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2277; K. Schellhaas, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 57–66.
Übersicht zu chiralem LDA: P. O'Brien, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1439–1457.
Ortholithierung: C. G. Hartung, V. Snieckus in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg. D. Astruc), Wiley-VCH 2002, S. 330–367.
Übersicht: A. Fürstner, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 991–1045.

7. Zirkonium-Verbindungen

Übersichtsartikel: E.-i. Negishi, J.-L. Montchamp in *Metallocenes* (Hrsg. A. Togni, R. Halterman), Wiley-VCH, Band 1, 1998, S. 242.
Buch: I. Marek (Hrsg.), *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2002

7.1 Hydrozirkonierung

7.2 Zirconacyclen

7.2.1 Darstellung und Struktur von Zirconocen

7.2.2 Cyclodimerisierung von Alkenen und Alkinen

7.3 Carbomagnesierung von Alkenen

A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6692.

A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6997.

Übersichtsartikel: A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1378.

Übersichtsartikel: A. H. Hoveyda, J. P. Morken in *Metallocenes* (Hrsg. A. Togni, R. Halterman), Wiley-VCH, Band 2, 1998, S. 625.

8. Titan-Verbindungen

8.1 Tebbe's Reagenz

Übersichtsartikel: T. Takeda in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Hrsg. I. Marek), Wiley-VCH, 2002, S. 475–500.

8.2 Kulinkovich-Reaktion

Übersichtsartikel: A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. I. Savchenko in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Hrsg. I. Marek), Wiley-VCH, 2002, S. 390–434.