

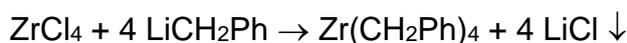
Übungsaufgaben zum Block 4: Stichpunkte zu den Lösungen

1. Mit Hilfe welcher Synthesepinzipien können Bindungen zwischen einem Übergangsmetall und Kohlenstoff geknüpft werden? Beschreiben Sie die Prinzipien konkret an der Synthese der nachfolgend aufgeführten Organometallverbindungen. Geben Sie jeweils an, welche Hybridisierung am Kohlenstoff vorliegt und wie der Organoligand gebunden vorliegt (σ - oder π -gebunden).

- a) $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$; Ist diese Verbindung als Komplexverbindungen aufzufassen?
- b) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (Metallacyclus). Ist diese Verbindung als Komplexverbindungen aufzufassen? Geben Sie die VE-Zahl an; welche Regel ist erfüllt?
- c) $[\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4]$; Formulieren Sie die Synthese ausgehend vom Octacarbonyldicobalt(0). Geben Sie die VE-Zahl aller (Zwischen)-produkte an; welche Regel ist jeweils erfüllt?
- d) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$; Formulieren Sie eine Synthese ausgehend von Eisen(II)-chlorid unter Verwendung von u.a. Dicyclopentadien.
- e) $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{O})\text{R}\}(\text{CO})_4]$; Formulieren Sie eine Synthese ausgehend von u.a. Pentacarbonyleisen(0).
- f) $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (coe = *cis*-Cycloocten); Formulieren Sie eine Synthese ausgehend von u.a. Rhodium(III)-chlorid.
- g) $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Et})(\text{CO})_3]$; Formulieren Sie eine Synthese ausgehend von Hexacarbonylwolfram(0), Natrium, cpH und Ethyliodid.
- h) $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PPh}_3)]$;
- i) $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$; Formulieren Sie eine Synthese ausgehend vom *Vaska*-Komplex. Welcher Reaktionstyp liegt vor?

Antworten zu 1:

Zu a)



Die eckige Klammer in der Aufgabenstellung war als „Falle“ gedacht. Es liegt *keine* Komplexverbindung vor, da Zirkonium(IV) hier mit vier normalen Bindungen bindet, (sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff im Carbanion).

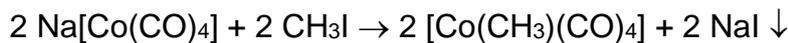
Zu b)



Da eine Platin(II)-Verbindung vorliegt, ist die Verbindung als Komplexverbindung aufzufassen (16 VE, 16e-Regel).

(sp³-hybridisierter Kohlenstoff im Carbanion).

Zu c)



Alle 18e-Komplexe (Regel erfüllt).

(sp³-hybridisierter Kohlenstoff im Carbanion).

Zu d)

Ferrocensynthese, z.B.:



(Natriumcyclopentadienid)

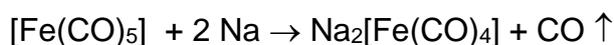
Das Dicyclopentadien muss vor dieser Reaktion mit Natrium erst einmal zum Monomer gekrackt werden, danach ist erst die Reaktion mit Na möglich.



(sp²-hybridisierter Kohlenstoff im Carbanion).

Zu e)

Es wird zunächst nach der Synthese des Collman-Reagenzes gefragt:



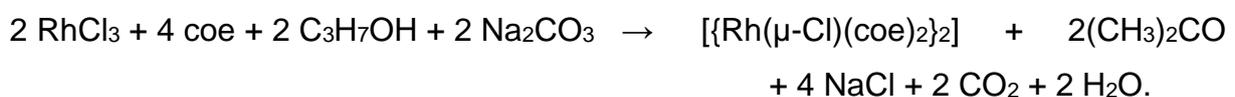
Dieses reagiert dann mit RX zum anionischen Acylkomplex:



(sp²-hybridisierter Kohlenstoff am Aromaten).

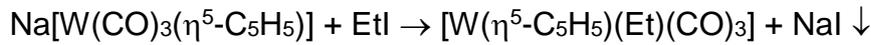
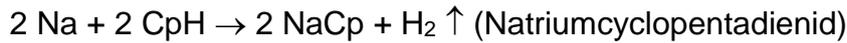
Zu f)

Rhodium(III)-chlorid reagiert mit einem Überschuss an coe (*cis*-Cycloocten) in Isopropanol (redoxaktives Lösungsmittel!) zum Olefinkomplex:



(sp²-hybridisierter Kohlenstoff im Olefinliganden).

Zu g)



(sp³-hybridisierter Kohlenstoff im Alkylliganden).

Zu h)

Das Kohlenstoffatom des Alkynylliganden kann als sp-hybridisiert betrachtet werden.

• Synthese z.B. über Lithiumorganyle:



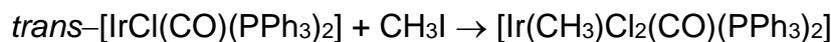
oder:



(Hilfsbase, z.B. NaOAc) zunächst π-gebundenes Polymer

Aufbruch der Polymerstruktur mit PPh₃ zum Einkernkomplex [(PPh₃)Au-C≡CR].

Zu i)



Es liegt eine klassische oxidative Addition vor.

(sp³-hybridisierter Kohlenstoff im Alkylliganden).

2. Mit welchem Komplex steht die Verbindung [Rh(C≡CPh)(H)Cl(PPrⁱ₃)₂] im Gleichgewicht? Äußern Sie sich zum vorliegenden Reaktionstyp der jeweiligen Umwandlung durch Analyse der Oxidationsstufen bzw. VE-Zahlen.

Der Alkynyl-(hydrido)-Komplex [L₂Cl(H)Rh^{III}(C≡CPh)] (L = PPrⁱ₃) steht im Gleichgewicht mit dem Alkinkomplex *trans*-[Rh^IClL₂(PhC≡CH)] (KZ 4, 16 VE, d⁸). Es handelt sich bei der Umwandlung um eine *intramolekulare oxidative Addition*, d.h. ein H⁺ („recht sauer“ im Phenylacetylen) wird mit 2e zum Hydridoliganden reduziert, indem die Oxidation von Rh(I) zu Rh(III) die beiden erforderlichen Elektronen dafür liefert. Die Koordinationszahl wird hier nur um eine Stufe erhöht, üblicherweise bei der „klassischen“ oxidative Addition meist um zwei Stufen.

3. Erklären Sie folgenden Unterschied: $[\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4]$ ist bei Raumtemperatur nicht stabil (Zersetzung), während $[\text{Co}(\text{CF}_3)(\text{CO})_4]$ eine stabile destillierbare Flüssigkeit (Siedepunkt $91\text{ }^\circ\text{C}$) darstellt. Vergleichen Sie in diesem Zusammenhang die Stabilität von Alkyl- und Arylkomplexen.

Zu 3)

Die Stabilität steigt mit der Zunahme der Elektronegativität des beteiligten C-Atoms (Substituenteneinflüsse!).

$[\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4]$: nur bis ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$ stabil, dann erfolgt Zersetzung (für die Katalyse bedeutend!) Aber: $[\text{Co}(\text{CF}_3)(\text{CO})_4]$: destillierbar, Kp. $91\text{ }^\circ\text{C}$

Stabilisierung durch mögliche Ausbildung von π -Bindungen; Arylkomplexe sind generell stabiler als Alkylkomplexe (ähnlicher Effekt).

4. Was ist unter so genannten „agostischen“ Wechselwirkungen zu verstehen? Welche Gegebenheiten können zur Ausbildung solche Effekte führen? Kennen Sie Beispiele, wo dieser Effekt ein gewisser Übergangszustand auf dem Wege einer nachfolgenden chemischen Reaktion darstellt? Was ist in diesem Zusammenhang unter Cyclometallierung (Orthometallierung) zu verstehen?

Zu 4)

Sogenannte „agostische“ Wechselwirkungen:

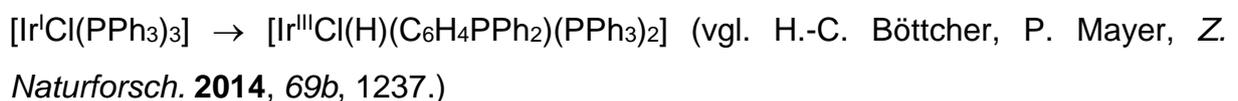
Bsp.: Wilkinson-Komplex

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ zeigt zwei Isomere im Festkörper, die Wechselwirkungen von Phenyl-H-Atomen mit dem Zentralatom Rh aufweisen; „Zwischenschritt“ einer intramolekularen oxidativen Addition von Rh(I) zu Rh(III): Ausbildung eines Hydridoliganden und „cyclometalliertem“/orthometalliertem $\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ -Liganden.

Der Wilkinson-Komplex ist in Lösung nicht in der Lage, diese intramolekulare oxidative Addition von Rh(I) zu Rh(III) zu realisieren:

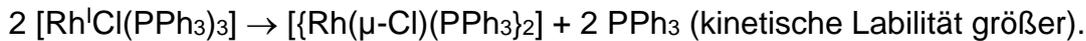


Wohl aber gelingt dies spontan bei Raumtemperatur in kurzer Zeit im Fall des homologen Iridiumkomplexes:



Die Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden homologen Komplexe ist in der höheren kinetischen Stabilität des Iridiumkomplexes im Vergleich zur Rh-Spezies zu sehen:

$[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ unterliegt in Lösung einem raschen Liganden-Austauschprozess:



Beim kinetisch stabileren $[\text{Ir}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ dissoziiert das PPh_3 nicht so leicht in Lösung ab und kann somit leichter (am Komplex gebunden) der intramolekularen oxidativen Addition von Ir(I) zu Ir(III) unterliegen.

5. Warum eignen sich hauptsächlich Komplexe der „frühen“ Übergangsmetalle sehr gut für die Olefinpolymerisation bei Normaldruck (*Ziegler-Natta*) und nicht Komplexe der „späten“ Übergangsmetalle?

Zu 5)

Mechanistische Vorstellungen: An der Oberfläche von TiCl_3 befinden sich freie Koordinationsstellen; durch partielle Alkylierung am Titan bildet sich zunächst ein Ethylkomplex. Im nächsten Schritt wird an die freie Koordinationsstelle das Olefin koordiniert (Olefinkomplex, „back-donation“: Hinbindung durch π -Bindung des Olefins; Rückbindung durch besetzte d-Orbitale des Metalls auf unbesetzte π^* -Orbitale des Olefinliganden). Diese Bindung ist in diesem Fall sehr schwach und *extrem labil*, da es sich um *elektronenarme* Metallzentren handelt (sehr schwache Rückbindung!). Diese Labilität ist aber gerade bedeutend für Katalyse. Auch die π -Bindung des Olefins wird durch die Bindung zum Metall gelockert; aber entscheidender Schritt für die Polymerisation. Nun erfolgt eine Insertion des Olefins in die Ti-C-Bindung, dabei wird die freie Koordinationsstelle am Titan zurückgebildet.

6. Während die Signale für aromatische Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bei tiefen Feldwerten (9 bis 6 ppm) gefunden werden, zeigen die im Komplex gebundenen Liganden ihre Protonensignale bei wesentlich höheren Feldwerten. Ähnliches gilt auch für die Protonensignale von Olefin-Komplexen wie z.B. $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (coe = *cis*-Cycloocten). Wie erklären Sie sich diesen Befund?

Zu 6)

Bei der Bindung des Olefins an das Metall erfolgt durch das Prinzip der „back-Donation“ eine Schwächung der C-C-Doppelbindung, sozusagen ein Übergang vom sp^3 -hybridisierten Zustand in Richtung sp^2 -Hybridisierung. Somit verschieben die NMR-Signale sich in Richtung zu höheren Feldwerten (auch im ^{13}C -NMR zu beobachten!)

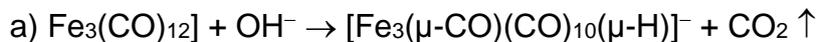
7. Erklären und begründen Sie, wie die ausgewählten Metallcarbonyle mit den angegebenen Nucleophilen reagieren. Gehen Sie dabei jeweils auf den Reaktionstyp ein, indem Sie eine Analyse der Oxidationsstufen (physikalisch, spektroskopisch) vornehmen.

a) Dodecacarbonyltri Eisen(0) mit methanolischer Kalilauge;

b) Pentacarbonyleisen(0) mit Natriumnitrit;

c) Hexacarbonylchrom(0) mit einer Lösung von Phenyllithium (Stabilisierung des Zwischenproduktes durch Reaktion mit einem Carbokation-Reagenz).

Zu 7)



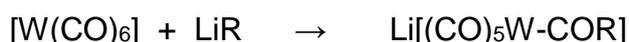
Basenreaktion, Oxidationsstufe an den drei Fe ist 0, wie im $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, dennoch Redoxprozess: H^+ (im Hydroxid wird zum H^- reduziert und CO wird zu CO_2 oxidiert)



Im Tricarbonylnitrosylferrat liegt Fe in der physikalischen Ox-stufe $-II$ vor. Nach IUPAC-Zuordnung wäre es hier Eisen($-I$), da CO und NO als Neutralliganden betrachtet werden.

Zu c)

Fischer-Carbenkomplex-Synthese:



Mechanismus: Angriff des nucleophilen Carbanions am elektrophilen C-Atom der Carbonylgruppe; nachfolgend Alkylierung am negativ geladenen Sauerstoff der alkylierten Carbonylgruppe (Achtung: hier kein Acylkomplex!); die Alkylierung kann mit „Meerwein-Salz“ (Trimethyloxonium-tetrafluoroborat) vorgenommen werden; es wird der neutrale Carbenkomplex erhalten:



8. Während die Reaktion von Dodecacarbonyltriseisen(0) mit Natriumnitrit das einkernige Tricarbonylnitrosylferrat(1-) ergibt, wird im Falle von Dodecacarbonyltriruthenium(0) hier ein Metallcluster erhalten. Worin könnte der Unterschied in der Reaktivität begründet sein. Postulieren Sie eine Formel des Produktes; indem Sie beachten, dass im IR-Spektrum dabei eine starke Bande bei ca. 1500 cm^{-1} beobachtet wird.

Zu 8)



Die M-M-Bindungen (Energien) sind bei 3d-Elementen schwach im Vergleich zu den 4d- bzw. 5d-Elementen. Deshalb bildet sich hier offensichtlich der Metallcluster.

Die IR-Bande weist auf einen verbrückenden NO-Liganden hin, der anionische Cluster entspricht der 18e-Regel (48 VE).

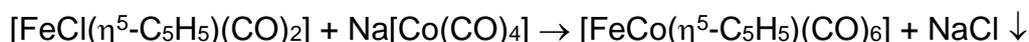
9. Was erwarten Sie, wenn Ferrocen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid umgesetzt wird?

Zu 9)

Hierbei läuft eine Acylierung nach Friedel-Crafts ab, d.h., am Fe erfolgt **keine** Reaktion (hohe Stabilität des Ferrocens, verhält sich am Cp-Ring wie ein typischer Aromat!) Der Aromatenring wird also nach dieser Methode acyliert (auch Alkylierung, Metallierung o.ä. möglich, Ferrocen-Gerüst bleibt stets intakt!).

10. Wie wird $[\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ mit Natrium-tetracarbonylcobaltat(-I) reagieren? (Da hier Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen mit starken π -Akzeptorliganden vorliegen, wird welche Regel gelten?) Bestimmen Sie die VE-Zahl des Produktes. Wie kann der Startkomplex des Eisens, ausgehend vom Pentacarbonyleisen(0) präpariert werden?

Zu 10)



Da die 18e-Regel gilt, weist der heteronukleare Zweikernkomplex nun 34 VE auf:

$$8 (\text{Fe}) + 9 (\text{Co}) + 5 (\text{Cp}) + 12 (6 \times \text{CO}) = 34 \text{ VE.}$$

11. Welche Gestalt ist für das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Wilkinson-Komplexes zu erwarten? (Der ^{103}Rh -Kern dieses Reinelements hat einen Kernspin von $\frac{1}{2}$; Triphenylphosphan weist eine chemische Verschiebung von ca. -5 ppm in Benzol auf.) Skizzieren Sie das Spektrum sowie das der homologen Iridiumverbindung (Ir ist kein NMR-aktiver Kern!).

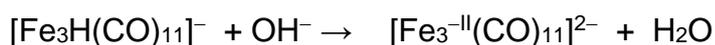
Zu 11)

Im Wilkinson-Komplex, $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$, liegt ein quadratisch-planarer d^8 -Komplex vor, der wegen des Diamagnetismus durch NMR-Spektroskopie zu untersuchen ist. Die beiden zueinander trans-ständigen Phosphane sind in Lösung chemisch äquivalent (ein Signal), der dritte P-Kern wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein zweites Signal zeigen. Die beiden äquivalenten P-Kerne spalten das Signal des dritten P (trans zum Cl) zunächst zu einem Triplett auf. Da der Rh-Kern anwesend ist, wird er die beiden Signale zusätzlich weiter aufspalten (Verdopplung). Somit ergibt sich ein dt und ein dd. Bei Komplexbildung werden die Signale der Liganden meist beträchtlich zu Werten ins tiefere Feld verschoben (CIS, *coordination induced shift*, koordinationschemische Verschiebung). Konkret ergibt sich in diesem Fall (in CDCl_3): 47,8 ppm (dt, $J_{\text{RhP}} = 192$ Hz) und 30,9 ppm (dd, $J_{\text{RhP}} = 144$ Hz). Die P-P-Kopplung beträgt in diesem Fall 38 Hz (war aber so konkret nicht gefragt).

Für $[\text{Ir}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ ergeben sich auch zwei Signale (t und d), die allerdings nicht ganz so stark zu Werten ins tiefe Feld verschoben sind (genereller Trend zwischen 4d- und 5d-Elementen!). Da Iridium kein NMR-aktiver Kern ist, fehlt nun die weitere Aufspaltung (Signalverdopplung) wie im Fall des Rh-Komplexes.

12. Wie wird das Undecacarbonylhydridotriferrat(1-) mit methanolischer Kalilauge reagieren? Geben Sie die Formel und die VE-Zahl des Produktes an.

Zu 12)



Redoxprozess: Fe (exakt 3 Fe) wird von 0 auf $-II$ reduziert; H^- wird zu H^+ mit $2e^-$ oxidiert. Produkt: Undecacarbonyltriferrat($-II$), 48 VE.

13. Mit wie vielen Elektronen gehen Carben- bzw. Carbin-Liganden in die Valenzelektronenbilanz von Organometallkomplexen ein? Zu welchen Fragmenten ML_n sind sie demnach isolobal? Geben Sie einige sinnvolle Beispiele dafür an.

Zu 13)

Carbenliganden grundsätzlich mit 2e, Carbinliganden grundsätzlich mit 3e zählen und stets neutral betrachten.

Carbene sind isolobal zu d^8 - ML_4 -Fragmenten (oder entsprechend verschoben, S. Tabelle Skript S. 21).

Carbine sind isolobal zu d^9 - ML_3 -Fragmenten (oder entsprechend verschoben, S. Tabelle Skript S. 21).

Zahlreiche Beispiele: vgl. Schema auf S. 25 und Schema auf S. 27 im Skript.

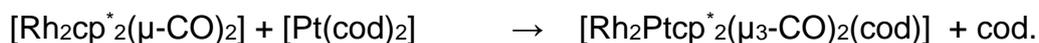
14. Wie können verbrückende Carbenliganden in Mehrkernkomplexe eingeführt werden? Nutzen Sie beispielsweise $[\{Rh(\eta^5-C_5Me_5)(CO)\}_2]$ als Startkomplex und diskutieren Sie an diesem Beispiel die Nützlichkeit isolobaler Beziehungen.

Zu 14)

Ein weiteres isolobales Ethen-Analogon ist der Komplex $[Rh_2cp^*_2(\mu-CO)_2]$. An diesen Komplex lassen sich Carbene erfolgreich addieren. Aber auch dem CH_2 isolobale Fragmente wie z.B. $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $Fe(CO)_4$ oder d^{10} - ML_2 , wie z.B. PtL_2 ($L_2 = cod, 2 \times PPh_3$) gehen diese Addition ein.



Trimetallacyclopropane (heteronukleare Dreikerncluster):



Carbene werden häufig bei der Zersetzung von Diazoalkanen gewonnen. Auch Diazald® (falls nicht bekannt, darüber informieren!) kann dafür genutzt werden.

15. Wie können Carbenkomplexe vom *Schrock*-Typ synthetisiert werden? Gehen Sie auf wesentliche Unterschiede im Vergleich zu Carbenkomplexen vom *Fischer*-Typ ein! Arbeiten Sie in diesem Zusammenhang wesentliche Unterschiede der Reaktivität dieser beiden Komplex Typen heraus.

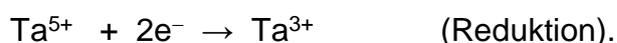
Zu 15)

Carbenkomplexe vom Schrock-Typ (Synthese über α -Deprotonierung)

Andere Situation als beim Fischer-Typ: jetzt Zentralatom in hoher Ox.-stufe, z.B.:



Redoxprozess: $|\text{CH}_3^- \rightarrow |\text{CH}_2 + 2\text{e}^-$ (Oxidation von -IV auf -II)



Vergleich Fischer- mit dem Schrock-Typ

Fischer: $\text{M}=\text{C}(\text{X})\text{R}$ (Heteroatom-substituiert)

Schrock: $\text{M}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ bzw. $\text{M}=\text{CR}_2$

Struktur- und Bindungsverhältnisse (vgl. z.B. Elschenbroich, 1988, S. 256ff)

Fischer-Typ: Zentralatom wird relativ „elektronenreich“, weil σ -Donor-Eigenschaften des Carbenliganden *stark* ausgeprägt sind: $\text{M} \leftarrow \text{C}(\text{X})\text{R}$

Eine Indikation dafür ist über Lage der $\nu(\text{CO})$ -Bande möglich:

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$: 2108 cm^{-1} (CO starker π -Akzeptor)

$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$: 1935 cm^{-1} Beleg für eine höhere Elektronendichte am Zentralatom, die vom Carben doniert wird (CO-Ligand nimmt mehr Elektronendichte in π^* -Orbitale auf \Rightarrow Absinken der CO-Valenzschwingung).

16. Welche einfachen spektroskopischen Indikationen gibt es dafür, dass Carbenliganden als Donorliganden i.d.R. die Elektronendichte am Zentralatom erhöhen? Was würde sich aus Parametern der Molekülstruktur, bestimmt durch Kristallstrukturanalyse, ergeben? Gehen Sie bei der Erklärung auf das Wechselspiel zwischen π -Akzeptor und σ -Donor ein.

Zu 16)

Struktur- und Bindungsverhältnisse (vgl. Elschenbroich, 1988, S. 256ff)

Fischer-Typ: Zentralatom wird relativ „elektronenreich“, weil σ -Donor-Eigenschaften des Carbenliganden *stark* ausgeprägt sind: $\text{M} \leftarrow \text{C}(\text{X})\text{R}$

Eine Indikation dafür ist über die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Bande möglich:

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$: 2108 cm^{-1} (CO starker π -Akzeptor)

$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$: 1935 cm^{-1} Beleg für eine höhere Elektronendichte am Zentralatom, die vom Carben doniert wird (CO-Ligand nimmt mehr Elektronendichte in π^* -Orbitale auf \Rightarrow Absinken der CO-Valenzschwingung).

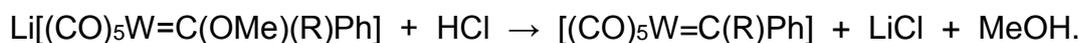
Das Carben ist ein schlechterer π -Akzeptor im Vergleich zum CO, aber ein besserer σ -Donor als CO. Daraus ergibt sich eine erhöhte elektrophile Reaktivität am C-Atom des Fischer-Carbens.

17. Wie reagiert ein Carben-Komplex vom *Fischer*-Typ mit

- einem Lithiumorganyl (und in der Folge mit HCl),
- mit einem primären Amin,
- mit Triphenylphosphan (Temperaturerhöhung),
- mit einem *Wittig*-Reagenz?

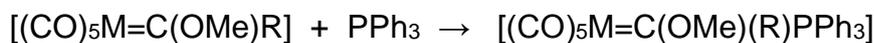
Formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen.

Zu 17)



c) Addition von Phosphanen (Ylid-Komplex) mit nachfolgender Substitution eines Carbonylliganden

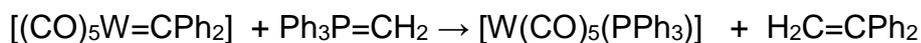
• bei tiefen Temperaturen zunächst:



• bei Temperaturerhöhung:



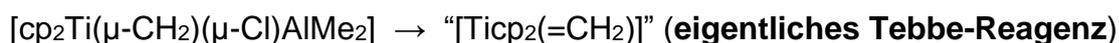
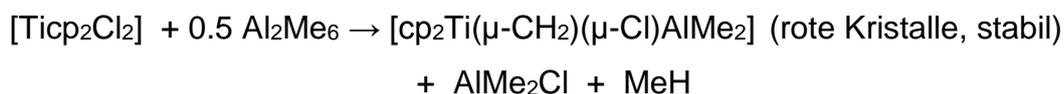
d) Wittig-analoge Reaktivität mit P-Yliden (C=C-Kupplungen):



18. Was wird als *Tebbe-Reagenz* bezeichnet? Beschreiben Sie die Synthese dafür und wo hat das Reagenz große Bedeutung in der organischen Synthese erlangt?

Zu 18)

Tebbe-Reagenz:



reagiert als Wittig-Analogon; **wichtiges Methylen-Transfer-Reagenz.**

Bsp. Umsetzung mit einem (organischen) Ester:

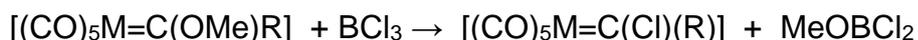


Bedeutung/Vorteil in der organischen Synthese: klassische Wittig-Reagenzien sind für Methylierungen von Estern ungeeignet.

19. In welcher Reaktion hatte *E. O. Fischer* die nach ihm benannten Carbinkomplexe erhalten? Geben Sie eine Reaktionssequenz dafür an. Welche Reaktion läuft ab, wenn die trans-Position zum ursprünglichen (*Fischer*)-Carbenliganden blockiert ist, z.B. im Fall von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{OMe})\text{R}\}]$?

Zu 19)

Entdeckung durch unerwarteten Reaktionsverlauf, geplant war:

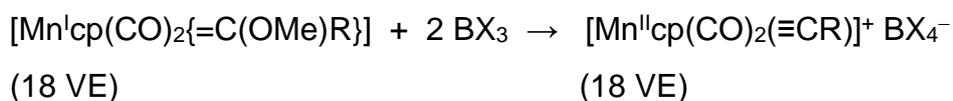


Unter CO-Abspaltung wird allerdings der trans-ständige CO-Ligand gegen den Halogenido-Liganden substituiert:



(M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, I; R = Me, Et, Ph).

Wenn die trans-Position blockiert ist, erfolgt lediglich eine **Umwandlung** in den Carbin-Liganden:



20. Wie können Carbinkomplexe vom *Schrock*-Typ synthetisiert werden? Gehen Sie auf wesentliche Unterschiede im Vergleich zu Carbinkomplexen vom *Fischer*-Typ ein!

Zu 20)

Frühe ÜM als Zentralatome in Komplexen mit hoher Oxidationsstufe unterliegen einer α -*Deprotonierung* am Carbenliganden:

Bsp. $[\text{Ta}^{\text{III}}\text{cp}(\text{Cl})_2\{\text{=C}(\text{H})\text{R}\}]$ (14 VE; R = Bu^t)

+ PMe₃ // + Ph₃P=CH₂, - [Ph₃PCH₃]Cl → $[\text{Ta}^{\text{II}}\text{cpCl}(\text{PMe}_3)(\equiv\text{CR})]$ (16VE)

Oder es gibt die Möglichkeit der α -*H-Eliminierung*, bei der ein α -H-Atom an das Zentralatom wandert und so einen Hydridoliganden ergibt:

Bsp. $[\text{Ta}^{\text{III}}\text{cp}^*(\text{Br})_2\{\text{=C}(\text{H})\text{Bu}^t\}]$ (14 VE)

+ dmpe // + 2 Na (Amalgam), -2 NaBr → $[\text{Ta}^{\text{II}}(\text{H})\text{cp}(\text{dmpe})(\equiv\text{CBu}^t)]$

(dmpe = 1.2-Dimethylphosphinoethan).

21. Gehen Sie vergleichend auf die wesentlichen Unterschiede zwischen Carbinkomplexen vom Fischer- und vom Schrock-Typ ein!

Zu 21)

Fischer-Typ: Das Zentralatom ist hier nun weniger elektronenreich (meist Ox.-stufe I oder II), aber auch im Vergleich zum Schrock-Carbin-Komplex-Typ liegt nun eine ähnliche Situation vor, und die Unterschiede sind nun nicht mehr so stark ausgeprägt, wie wir es im Fall des Vergleiches der beiden Carben-Komplextypen gesehen hatten. Im Schrock-Carbin-Typ liegt das Zentralatom in einer vergleichbaren Ox.-stufe vor (meist II), somit werden keine wesentlichen Reaktivitätsunterschiede beobachtet.

22. Was ist im Zusammenhang mit Carbin-Komplexen (bzw. mit Komplexen mit M-M-Dreifachbindungen unter Metathese-Reaktion zu verstehen? Wie reagiert in diesem Zusammenhang der Alkoxidokomplex $[\text{W}_2(\text{OBu}^t)_6]$ mit But(2)-in?

Zu 22)

Metathesereaktionen (Schrock):

$[(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{Bu}^t\text{O})_3] + \text{RC}\equiv\text{CR} \rightarrow 2 [(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{W}\equiv\text{CR}]$ (R = CH₃).

Beachten Sie hier, dass die Wolframverbindung nicht der 18e-Regel folgt! Dafür sind die Voraussetzungen einfach nicht gegeben: Wolfram liegt hier in der Ox.-stufe III vor und die Alkoxidoliganden sind Schwachfeldliganden. In der Verbindung zählt man gerade einmal 18 VE. (Zur Erinnerung: ein Zweikernkomplex mit formaler M-M-Dreifachbindung sollte nach 18e-Regel 30 VE ergeben.)

Es ist prinzipiell überhaupt fraglich, ob man die Verbindung $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{Bu}^t\text{O})_3$ als Komplexverbindung auffasst, denn zu den drei Liganden liegen jeweils nur „normale“ Bindungen vor (einmal drüber nachdenken!).