

Katalyse - Metallorganik I

Oliver Reiser

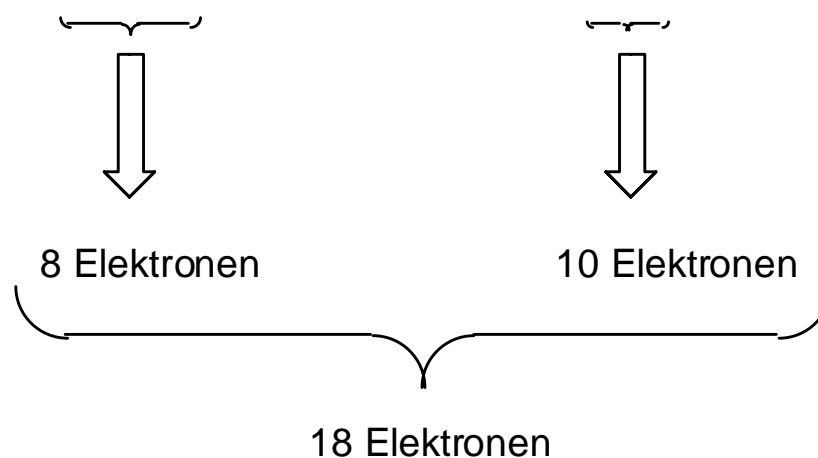
Universität Regensburg

Prinzipien in der Katalyse

1. Die 18 Elektronenregel

Übergangsmetalle können max. 18 Elektronen in ihrer äußeren Schale haben

z. B. 3. Periode: $4s^2, 4p^6 \implies$ Ligandenbeitrag; $3d^{10} \implies$ Metallbeitrag



vgl. Oktettregel bei Hauptgruppenelementen \implies max. 8 Elektronen

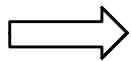
Das Zählen von Elektronen in Metallkomplexen

2 mögliche Formalismen:

(1) Liganden werden als neutrale Einheiten vom Metall abgetrennt.

Ich bevorzuge jedoch

(2) Liganden werden mitsamt ihrem Bindungselektronenpaaren vom Metall abgetrennt.



Klassifikation in

- | | |
|----------------------|--|
| (a) positiv geladene | NO |
| (b) neutrale | CO, PR ₃ , CR ₂ (Carben) |
| (c) anionische | H, Alkyl, Aryl, Vinyl, Alkynyl, Acyl, F, Cl, Br, I, CN |

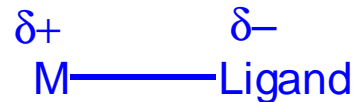
Liganden

alle Liganden wirken als 2 Elektronendonoren

Polarisierung von Metall-Liganden Bindungen

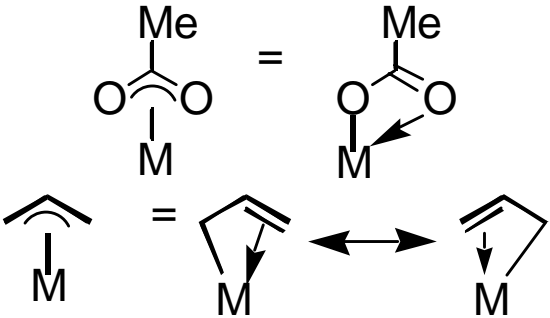
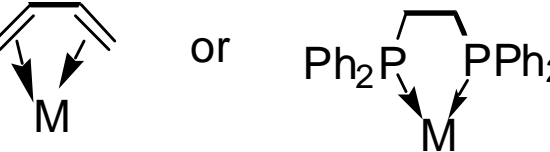
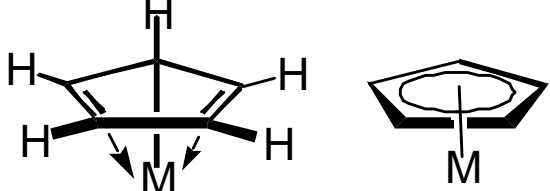
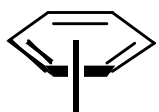
Atom Elektronegativität		Atom Elektronegativität			
Metalle	Li	1.0	Liganden	Si	1.9
	Ti	1.5		B	2.0
	V	1.6		H	2.1
	Cr	1.7		P	2.2
	Mn	1.6		C	2.5
	Fe	1.8		N	3.0
	Co	1.9		Cl	3.2
	Ni	1.9		O	3.5
			F	4.0	
Weniger Elektropositiv			Stärker Elektronegativ		

Daher...



■ Bindungselektronen sind stärker am Liganden lokalisiert

Ligandentypen

Liganden	Anzahl der Elektronen
CH ₃ , Cl, OMe, C ₆ H ₅	2
$\ominus \text{:C}\equiv\text{O:} \oplus$ (sp Orbital am C)	2
H ₂ C=CH ₂ (π-Orbital) oder :	2
	4
	4
	6
η ₅ -Cyclopentadienyl oder "Cp"	
	6

Beispiele

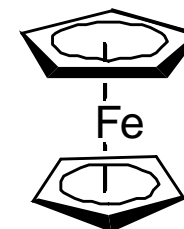
1. Ferrocen Cp_2Fe

jedes Cp^- hat 6 Elektronen

\Rightarrow Komplex ist neutral, daher Fe in der Oxidationsstufe +2

\Rightarrow Eisen(II) = d^6 Konfiguration = 6 Elektronen

\Rightarrow Gesamtelektronen = 6 (Fe) + 2×6 (CP's) = 18



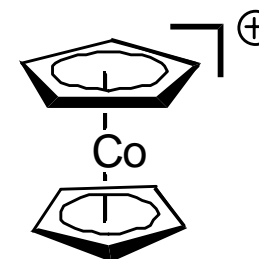
2. Cobalticinium Ion Cp_2Co^+

jedes Cp^- hat 6 Elektronen

\Rightarrow Komplexladung = +1, daher Co in der Oxidationsstufe +3

\Rightarrow Co(III) = d^6 = 6 Elektronen

\Rightarrow Gesamtelektronen = 6 (Co) + 2×6 (Cp's) = 18



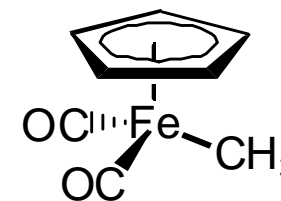
3. $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$

\Rightarrow Cp^- = 6, $2 \times \text{CO}$ = 2×2 = 4, CH_3^- = 2 Elektronen

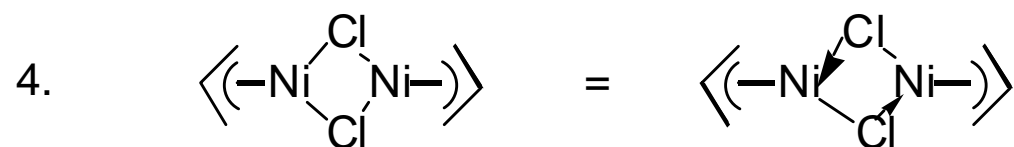
\Rightarrow Komplex ist neutral, daher Fe in der Oxidationsstufe +2

\Rightarrow Eisen(II) = d^6 = 6 Elektronen

\Rightarrow Gesamtelektronen = 6(Fe) + 6(CP) + 4(CO) + 2 (Me) = 18



Beispiele

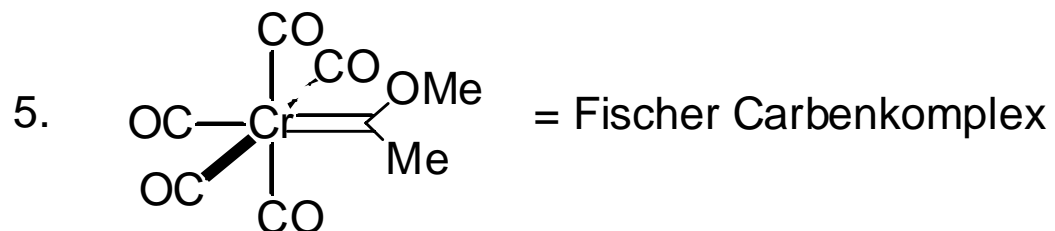


jedes Allylanion hat 4 Elektronen, jedes $\text{Cl}^- = 2 + 2$ Elektronen

\Rightarrow Komplex neutral, daher $\text{Ni} = +2$

$\Rightarrow \text{Ni(II)} = d^8 = 8$ Elektronen

\Rightarrow Gesamtelektronenzahl = 8 (Ni) + 4 (Allyl) + 4 (Cl) = 16



jedes CO = 2 Elektronen, Carben = 2 Elektronen

\Rightarrow Komplex neutral, daher $\text{Cr} = 0$

$\Rightarrow \text{Cr(0)} = d^6 = 6$ Elektronen

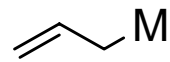
\Rightarrow Gesamtelektronenzahl = 6 (Cr) + 5x2 (CO) + 2 (Carben) = 18

Bindungsmotive

Haptizität = # der Bindungspunkte

η = "eta" = griechisch für "h"

η^x = "hapto-x" = Haptizität



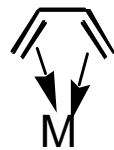
η^1 -Allyl



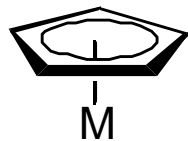
η^3 -Allyl oder "η³-Allyl"



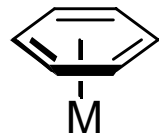
η^2 -Alkene



η^4 -Diene



η^5 -Cyclopentadienyl = "Cp"



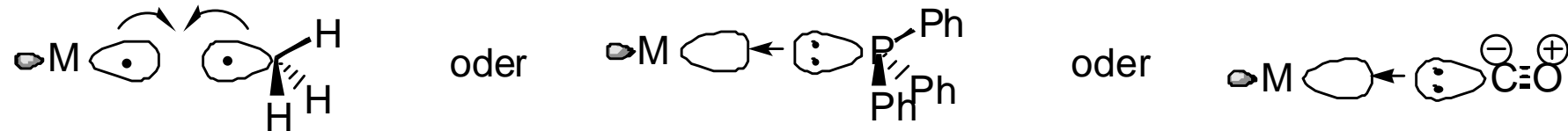
η^6 -Aren

σ -Donor Bindungen: Der Ligand als Elektrondonor

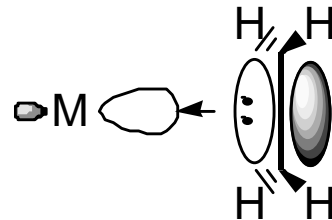
Metalorbital liegt auf der Bindungsachse

Drei Typen von σ -Bindungen:

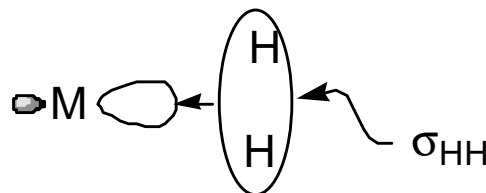
1. Ligand wirkt als Donor auf der Bindungsachse (e.g., CH_3 , PPh_3 , CO)



2. π -Bindung wirkt als Donor auf der Bindungsachse (e.g., $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)



3. σ -Bindung wirkt als Donor auf der Bindungsachse (e.g., H_2 , CH_4)

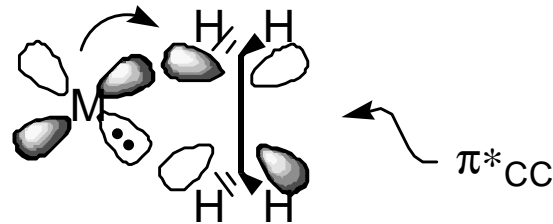


-Rückbindungen = Ligand als Elektronakzeptor

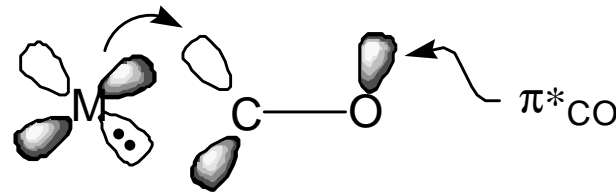
zwischen leeren Liganden- und vollen Metallorbitalen

Drei Typen von π -Rückbindungen:

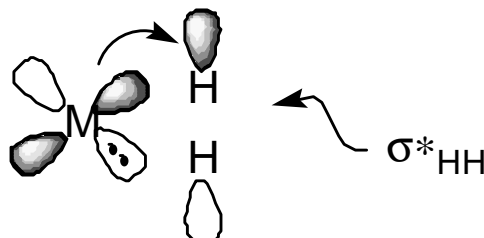
1. Metall wirkt als Donor in ein π^* anti-bindendes Orbital, z. B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



2. Metall wirkt als Donor in ein π^* anti-bindendes Orbital, z. B. CO



3. Metall wirkt als Donor in ein σ^* anti-bindendes Orbital, z. B. H_2



-Rückbindung – Physikalische Eigenschaften

(1) IR Streckschwingungen

■ je schwächer die Bindung, desto niedriger die Streckschwingung

<u>Verbindung</u>	<u>ν_{CO} (cm⁻¹)</u>	
(CO) ₅ W←OEt ₂	1908	CO Bindung wird stärker ==> Rückbindung vom Metall zum CO wird schwächer => Stärke der Rückbindung zum anderen Liganden (nicht CO) steigt
(CO) ₅ W←PMe ₃	1947	
(CO) ₅ W←P(OPh) ₃	1965	
(CO) ₅ W← $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	1973	

=> Abnahme der " =Azidität" (Fähigkeit, Rückbindungen zu akzeptieren) = Alken > Phosphit > Phosphan > Ether

(2) Azidität von Metallhydrid Komplexen

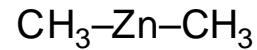
<u>Verbindung</u>	<u>pKa (MeCN)</u>	
H—Co(CO) ₄	8.4	Steigende Fähigkeit der Liganden, die konjugierte Base durch Rückbindung zu stabilisieren.
H—Co(CO) ₃ [P(OPh) ₃]	11.4	
H—Co(CO) ₃ [PPh ₃]	15.4	

Komplexgeometrien

Beeinflusst durch **sterische** und elektronische Effekte.

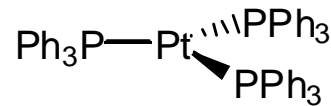
Liganden nehmen möglichst großen Abstand voneinander ein.

1. 2-fach Koordination = linear



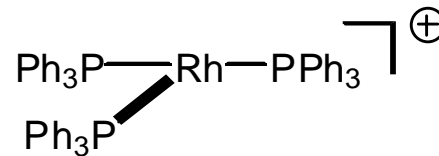
2. 3-fach Koordination

d^{10} = trigonal planar



16-Elektronen, d^{10} -Komplex

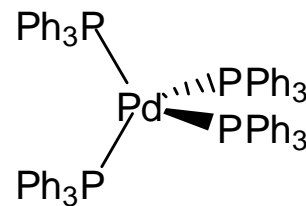
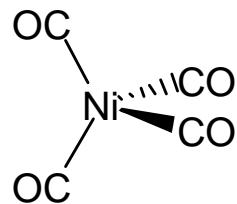
d^8 = T-form



14-Elektronen, d^8 -Komplex

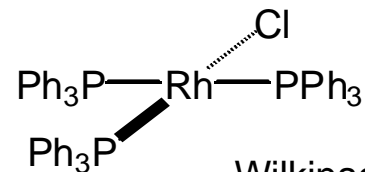
3. 4-fach Koordination

d^{10} = tetraedrisch



18-Elektronen, d^{10} -Komplex

d^8 = quadratisch planar



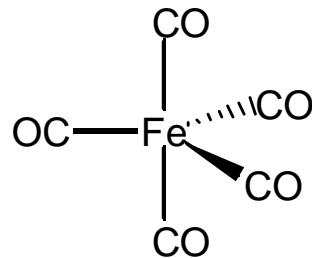
16-Elektronen, d^8 -Komplex

= Wilkinson Katalysator

Komplexgeometrien

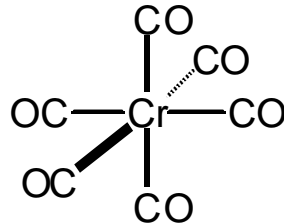
4. 5-fach Koordination

trigonal bipyramidal (normal), quadratisch pyramidal möglich

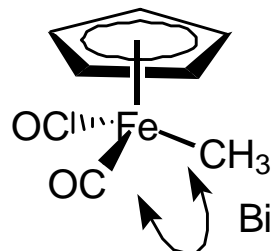


18-Elektronen, d^8 -Komplex

5. 6-fach Koordination = oktaedrisch



18-Elektronen, d^6 -Komplex

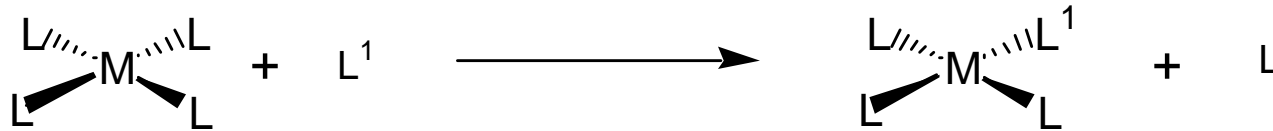


18-Elektronen, d^6 -Komplex

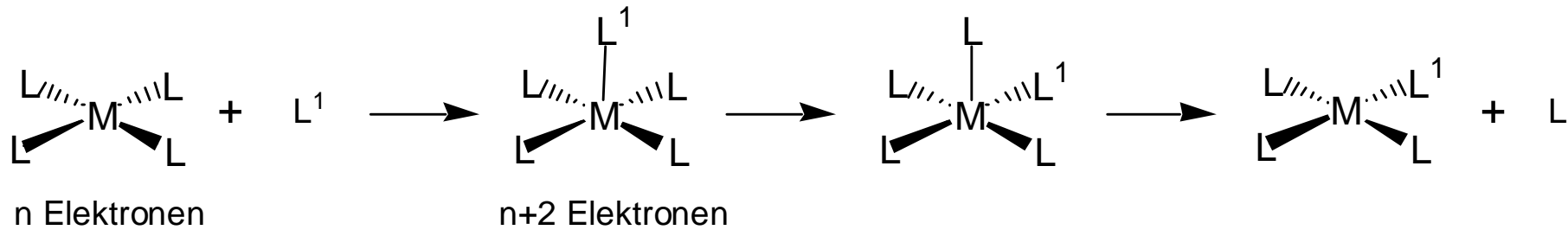
Bindungswinkel = 90°

Reaktionsmechanismen

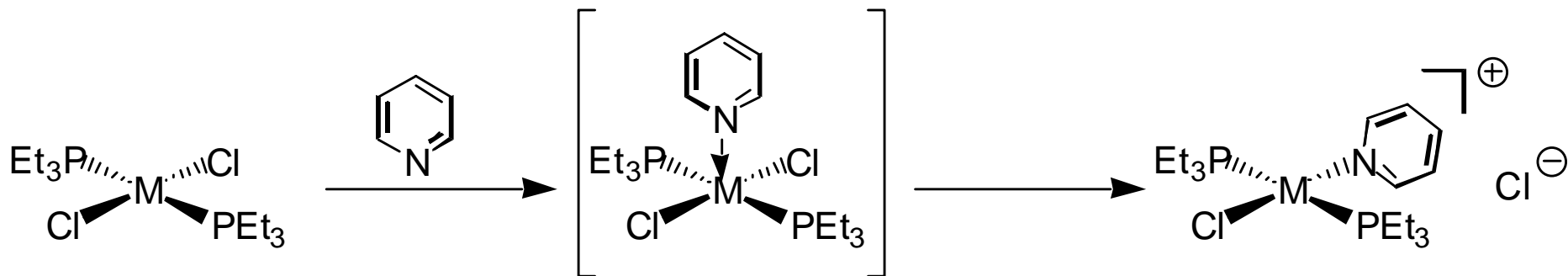
(1) Ligandenaustausch



- *Assoziativ*



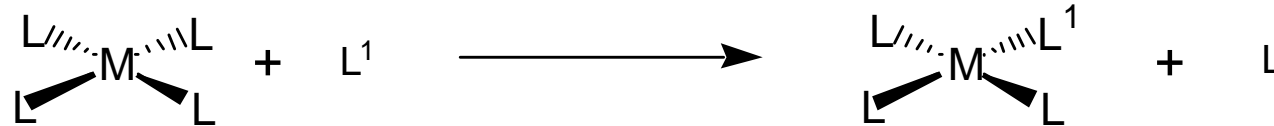
Ausgangskomplex kann (a) höchstens 16 Elektronen haben und muß (b) eine freie Koordinationsstelle aufweisen



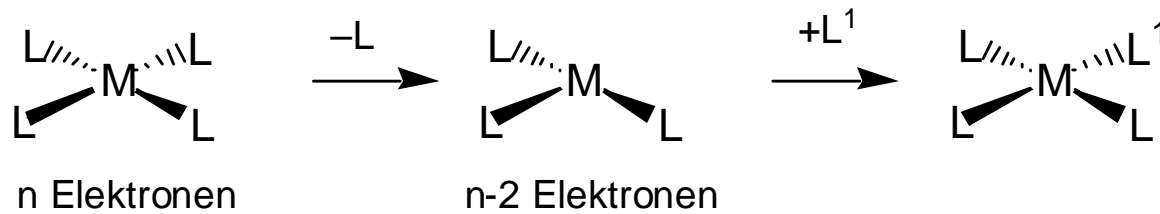
Austauschgeschwindigkeiten: $M = \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Pt}$

Reaktionsmechanismen

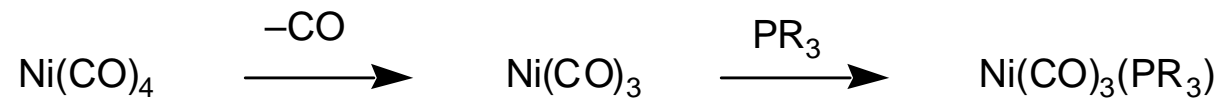
(1) Ligandenaustausch



- *Dissoziativ*

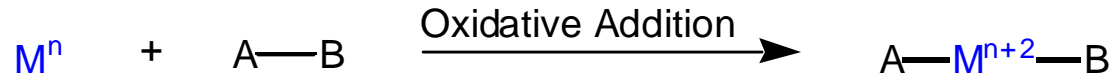


normalerweise bei 18 Elektronenkomplexen
langsamer als assoziative Austauschreaktionen



Reaktionsmechanismen

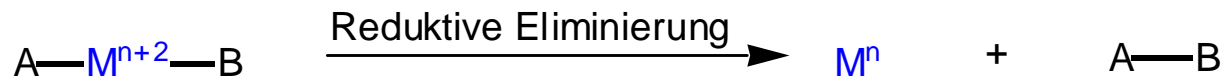
(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung



n = Oxidationszahl

- Oxidation des Metalls
- Zwei Liganden werden in die Koordinationsphere aufgenommen

Ausgangskomplex muß mehr als 2 d-Elektronen besitzen und 2 freie Koordinationsstellen aufweisen

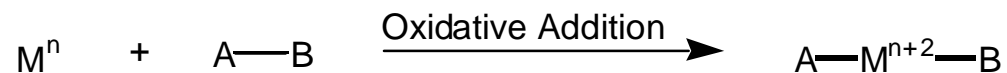


- Reduktion des Metalls
- Zwei Liganden werden aus der Koordinationsphere eliminiert

Reduktive Eliminierung ist die Umkehr der *Oxidativen Addition*

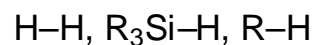
Reaktionsmechanismen

(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung

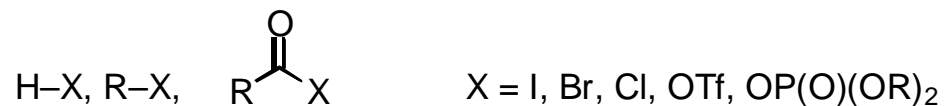


- Substrate für Oxidative Additionen

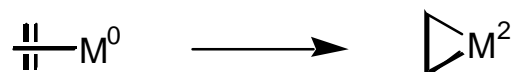
- (a) unpolare Verbindungen



- (b) polare Verbindungen



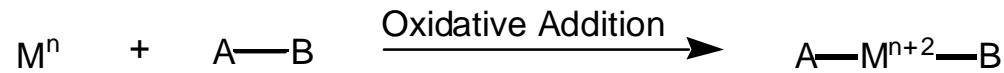
- (c) Mehrfachbindungen



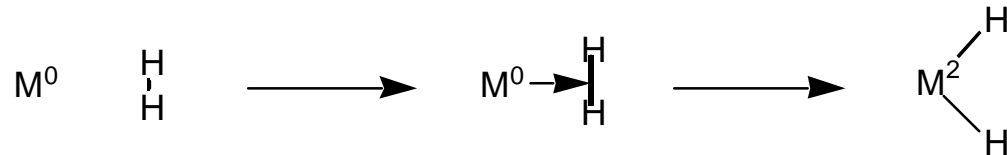
- Liganden, die die Elektronendichte am Metall erhöhen, beschleunigen die oxidative Addition

Reaktionsmechanismen

(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung

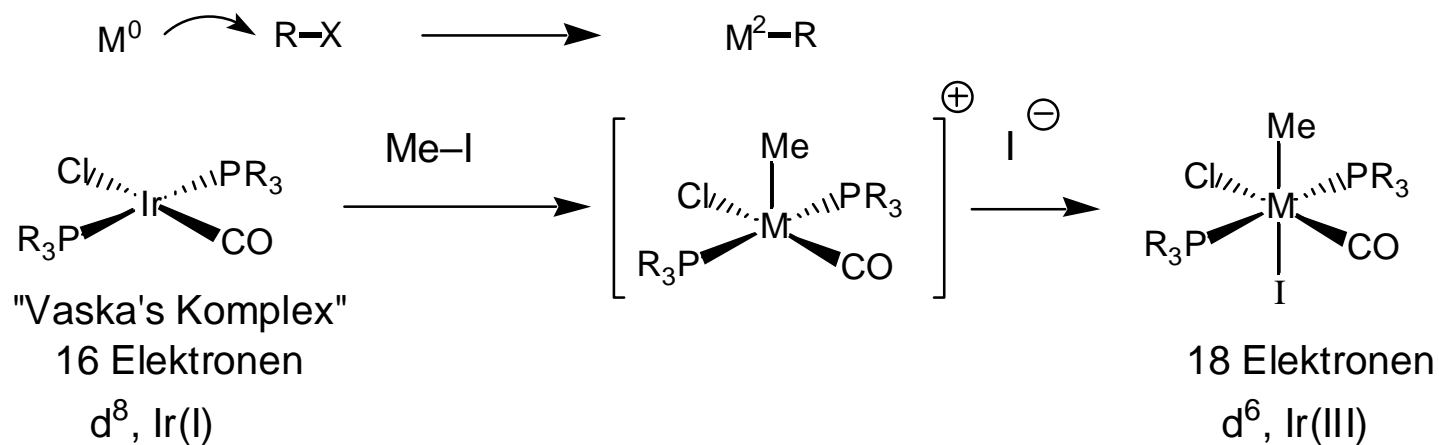


- Konzentrierter Mechanismus (unpolare Bindungen)



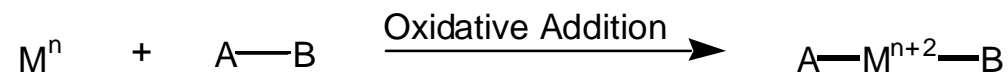
- *cis*-Addition
- Addition verläuft unter Retention

- S_N2-Mechanismus

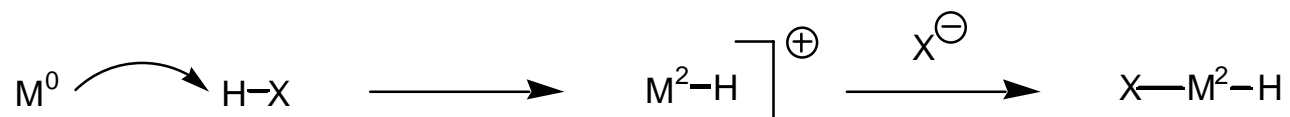


Reaktionsmechanismen

(2) Oxidative Addition / Reduktive Eliminierung



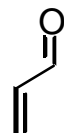
- Protonierung



"When a Proton is not a Proton", B. M. Trost, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2405.

- Liganden, die die Elektronendichte am Metall erhöhen, verlangsamen die reduktive Eliminierung
- Liganden, die die Elektronendichte am Metall erniedrigen, beschleunigen die reduktive Eliminierung

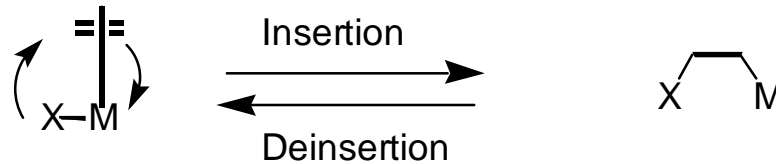
z. B. CO oder



Reaktionsmechanismen

(3) Insertion / Deinsertion

- Alkene



- CO

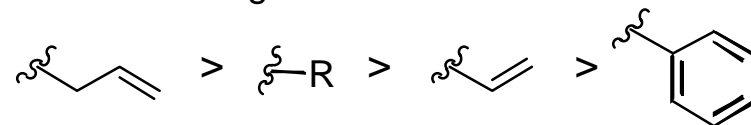


Insertion in die M–X Bindung:

- keine Änderung der Oxidationsstufe von M
- Elektronenzahl von M ändert sich von n auf n–2

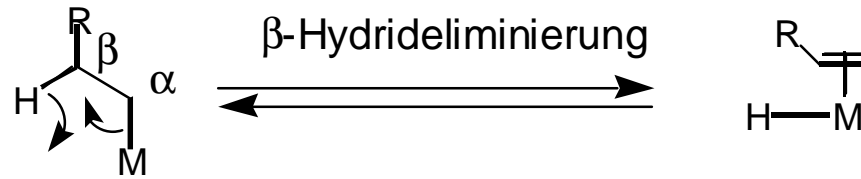
➡ Deinsertion in 18 Elektronenkomplexen nicht möglich

- X und Ligand: *cis* und weitgehend coplanare Stellung erforderlich
- X wandert unter Retention
- Geschwindigkeit der Insertion



Reaktionsmechanismen

(3) Insertion / Deinsertion: β -Hydrideliminierung

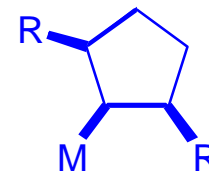
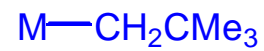
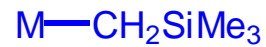
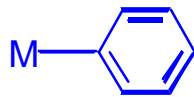


- Oft anzutreffender Reaktionspfad in Übergangsmetallkatalysen

Voraussetzungen:

- 16 Elektronen oder weniger
- *cis*-Anordnung von M und H
- coplanare Anordnung von M und H

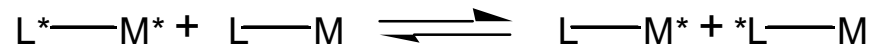
Stabile Organometallverbindungen



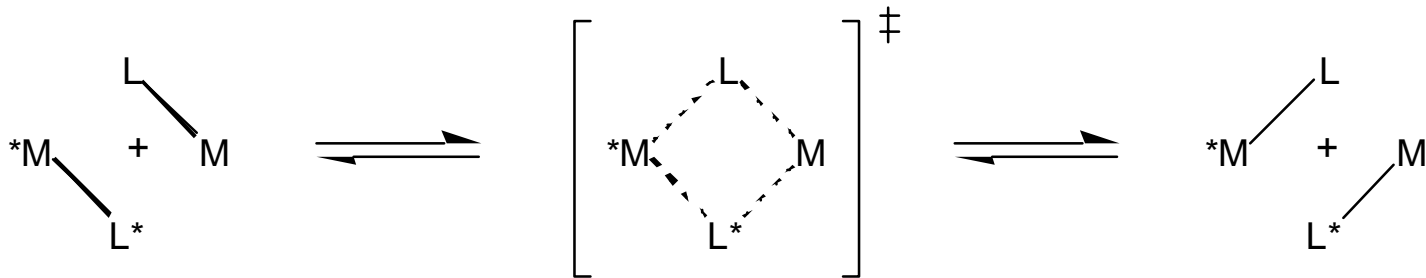
Reaktionsmechanismen

(4) Transmetallierung

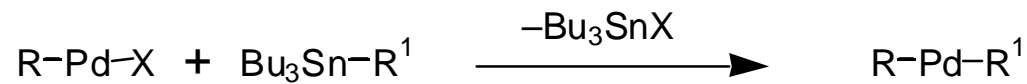
Ligandenaustausch zwischen Metallen



Metathesemechanismus



- in der Regel wird ein Ligand von einem Hauptgruppenelement auf ein Übergangsmetall übertragen, z.B.:



häufige Hauptgruppenelemente Li, Mg, B, Si, Sn, Zn, Hg

- oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Katalysen

Spezielle Eigenschaften von Palladium in der Katalyse

Warum Palladium?

Preis

$\text{Ni} < \text{Pd} \ll \text{Rh, Os, Ru, Pt}$

Stabilität

Pd(0)-Komplexe relativ luftstabil, z. B. im Gegensatz zu Ni(0)-Komplexen

Anwendung

Besonders vielseitig für C–C-Verknüpfungsreaktionen

Hohe Toleranz gegen funktionelle Gruppen

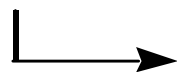
Verfügbarkeit

als stabile und kommerziell erhältliche Ausgangssalze wie Pd(OAc)₂ oder PdCl₂

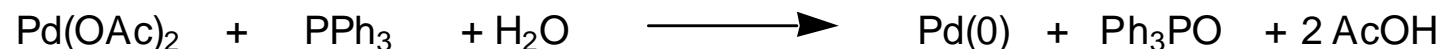
Palladium(0)komplexe

Vorläufer können Palladium(II)salze sein, Darstellung von Pd(0) *in situ*

Ausgangsmaterial: Pd(OAc)₂

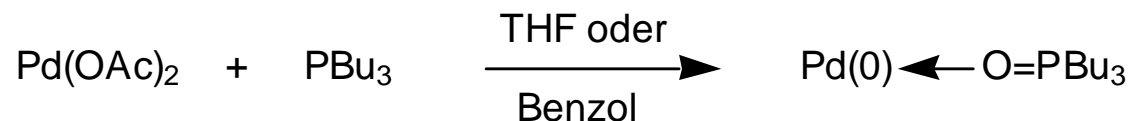


Bei Bedarf Umkristallisation aus Benzol
(Lösen in heißem Benzol, Abtrennung der unlöslichen
Bestandteile und Einengen der Lösung)



T. Hayashi, *Chem. Lett.* **1992**, 2177

Als Reduktionsmittel können aber auch Amine oder Alkene fungieren

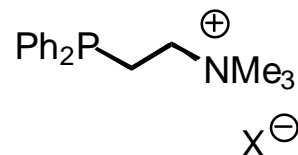
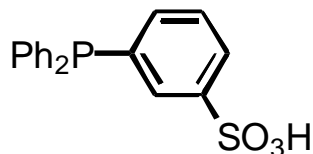
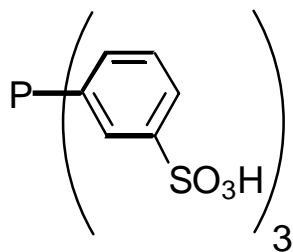
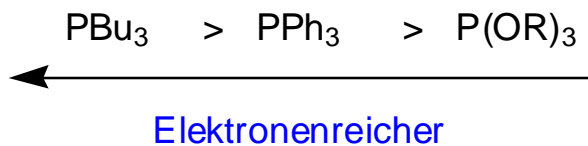


sehr aktive, Liganden-freie, aber instabile Pd(0)-Spezies

J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2513

Liganden für Palladium(0)komplexe

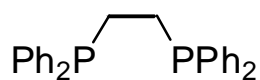
P-Liganden



J. Mol. Cat. **1990**, 59, 1

wasserlösliche Phosphanliganden

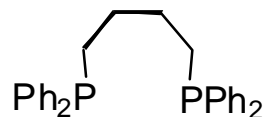
Review: W. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524



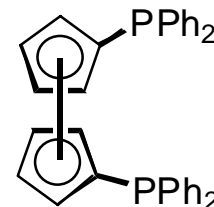
dppe



dppp



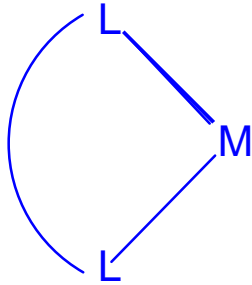
dppb



dppf

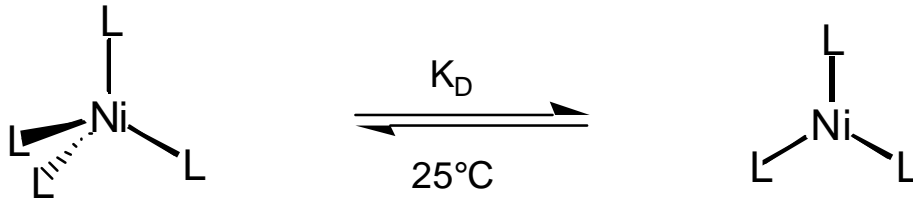
2-zählige Liganden --> Bißwinkel

Bißwinkel in Metallkomplexen



L,M,L = Bißwinkel

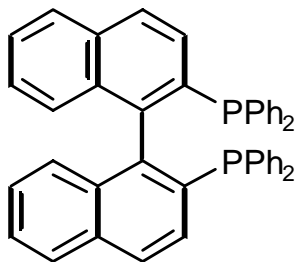
je kleiner der Bißwinkel, desto kleiner die sterische Hinderung



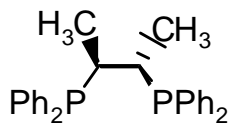
L =	P(OEt) ₃	P(O- <i>p</i> -tolyl) ₃	P(O- <i>i</i> Pr) ₃	P(O- <i>o</i> -tolyl) ₃	PPh ₃
Bißwinkel [°]	109	128	130	141	145
K _D	<10 ⁻¹⁰	6 x 10 ⁻¹⁰	2.7 x 10 ⁻⁵	4 x 10 ⁻²	kein NiL ₄

Chirale Liganden für Palladium(0)komplexe

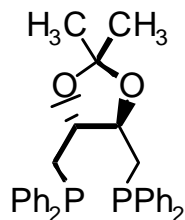
P-Liganden



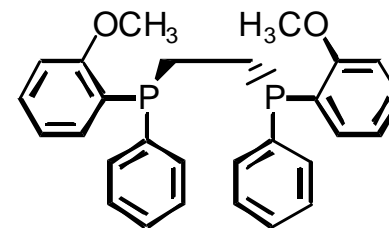
BINAP (1)



CHIRAPHOS (2)



DIOP (3)



diPAMP (4)

O. Reiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, 44, 380-88.

R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345-350.

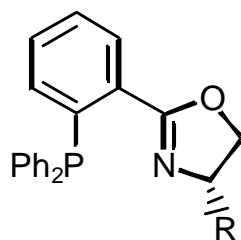
D. Cai et al., *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7180-7181.

D. Cai et al., *Tetrahedron Lett.* **1995**, 44, 7991-7994.

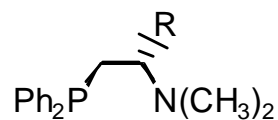
} 1

Chirale Liganden für Palladium(0)komplexe

P,N-Liganden



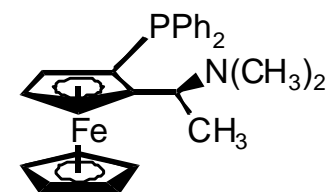
1



VALPHOS (R = *i*Pr)

t-LEUPHOS (R = *t*Bu)

PHEPHOS (R = C₆H₅CH₂)



BPPFA

J. M. J. Williams, *Synlett* **1996**, 705-722

G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2199

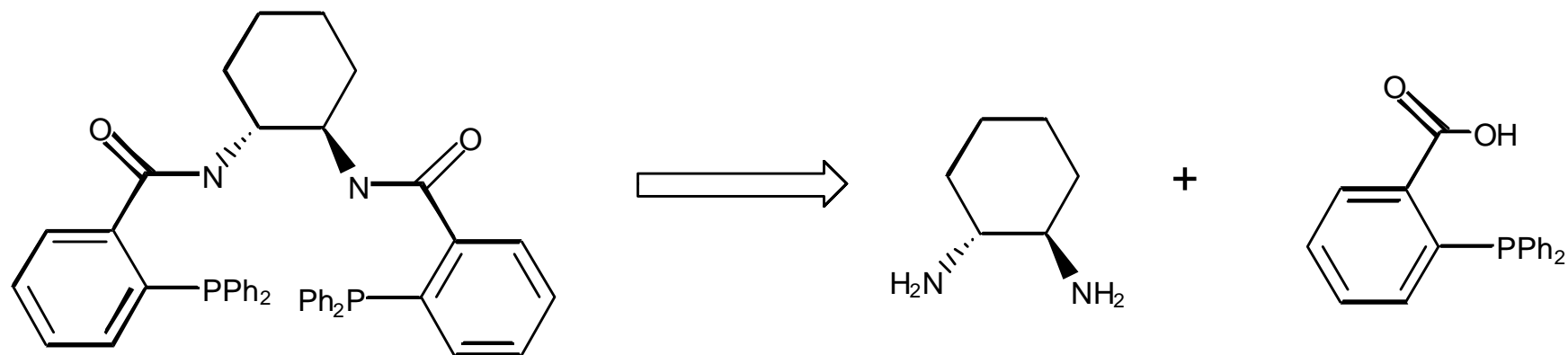
A: Pfaltz, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, 5, 573

} **1**

Pd-6

Chirale Liganden für Palladium(0)komplexe

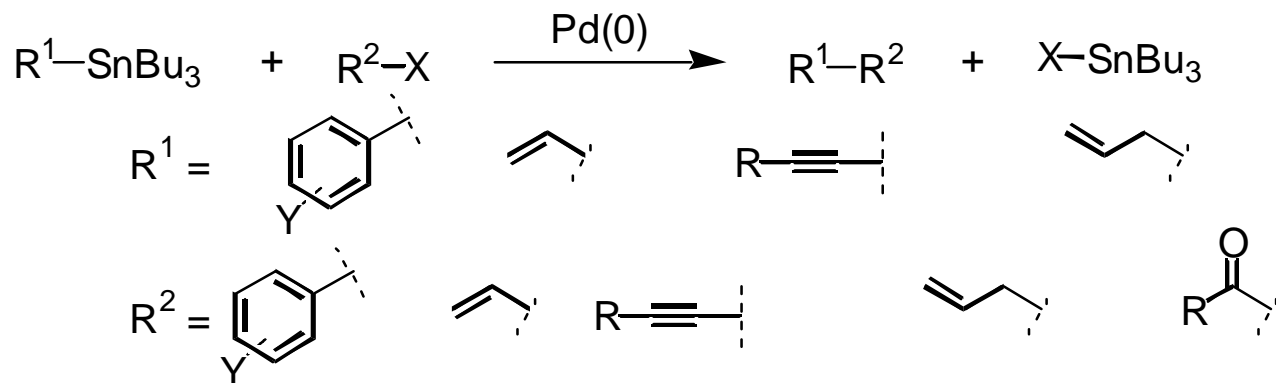
P-Liganden



- a) B. M. Trost, R. Madsen, S. G. Guile, A. E. H. Elia, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1666.
b) B. M. Trost, Z. P. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3037.

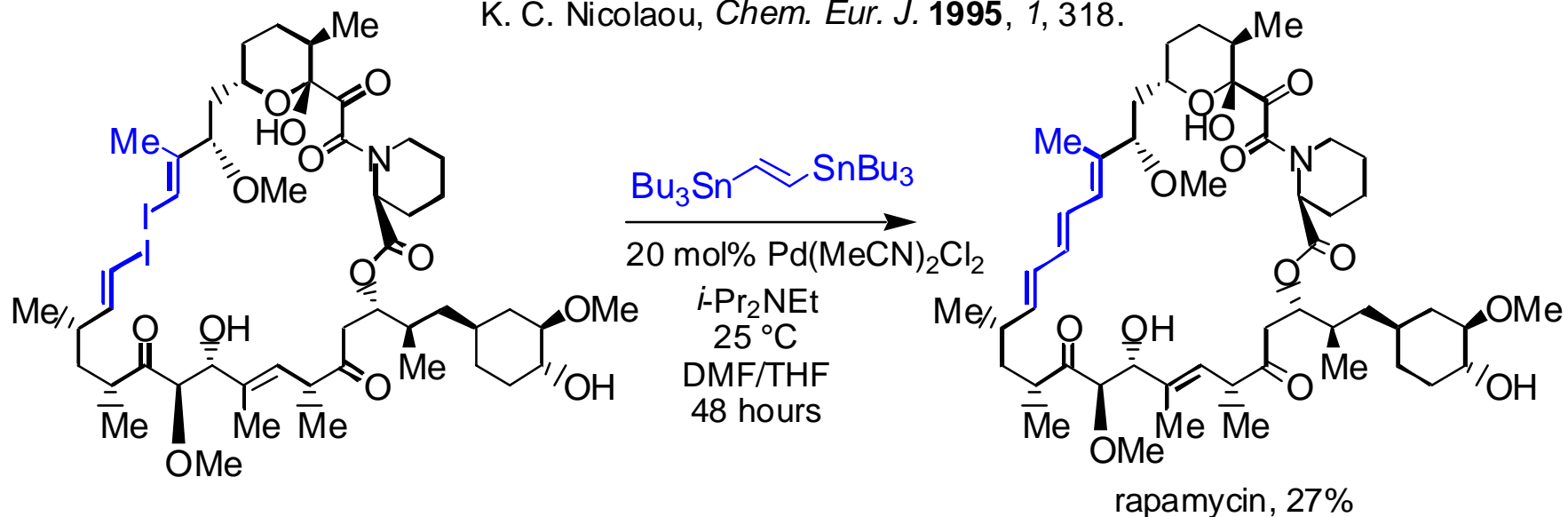
Stille Kupplung

Stille Reaktion



Stille, J. K.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.

K. C. Nicolaou, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 318.



Reviews: Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. in *Organic Reactions, Volume 50*; L. Paquette et al., Eds. Wiley: New York, 1997; p 1.

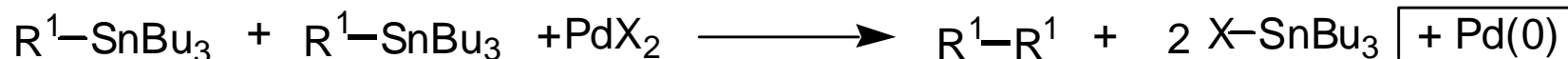
Mitchell, T. N. *Synthesis* **1992**, 803.

Mechanismus der Stille Reaktion

Katalysator: entweder Pd(0) oder Pd(II) kann eingesetzt werden

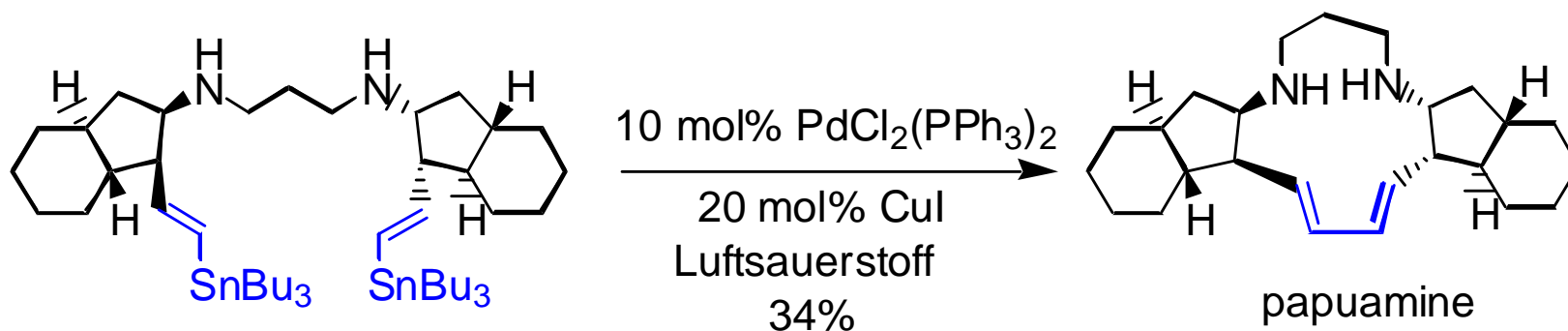
■ Pd(0) ist jedoch die katalytisch aktive Spezies

Wie wird Pd(0) aus Pd(II) erzeugt?



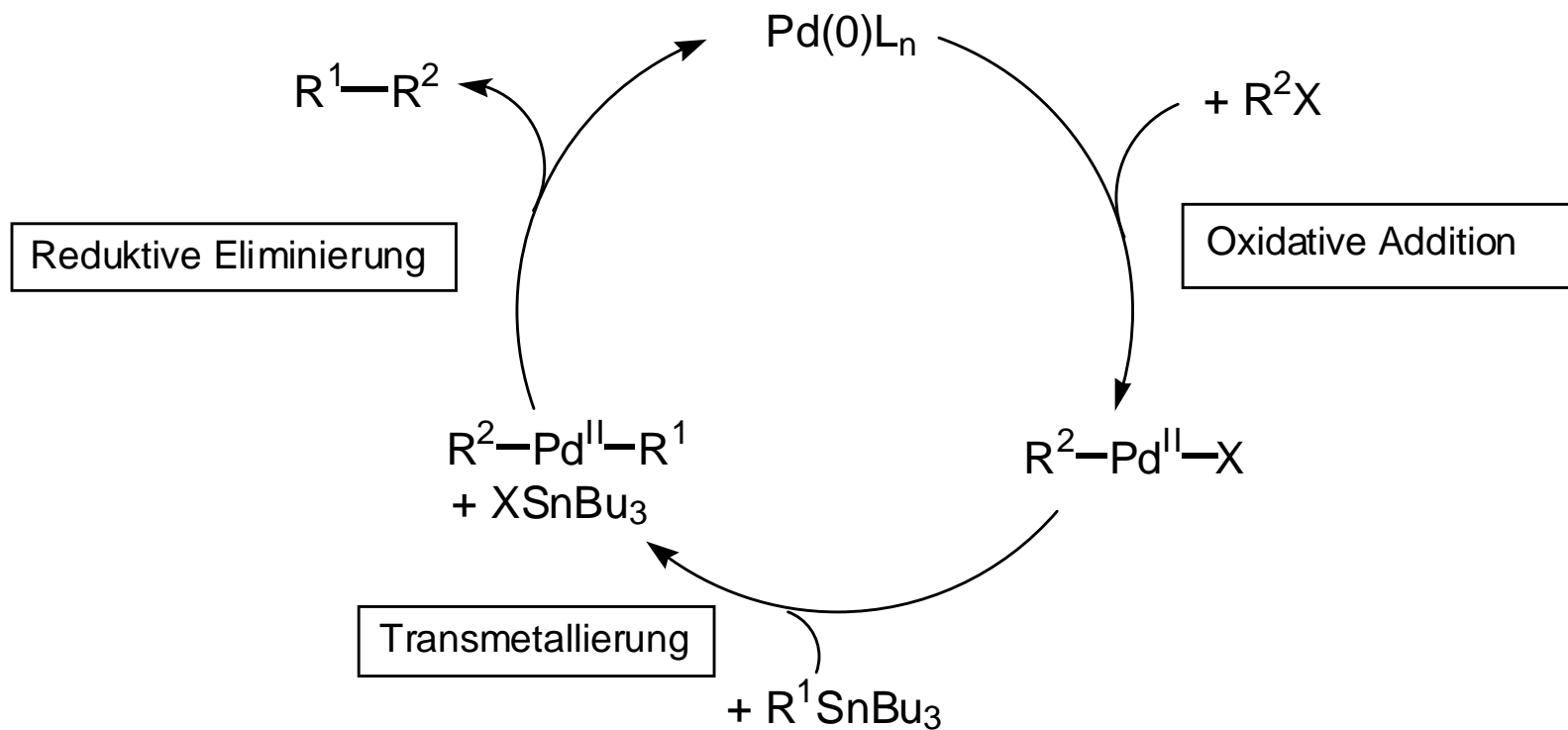
Diese Reaktion erzeugt Pd(0) und hat auch selbst präparative Bedeutung

McDermott, T. S.; Mortlock, A. A.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 700.



Luftsauerstoff oxidiert Pd(0) zu Pd(II)

Katalysecyclus

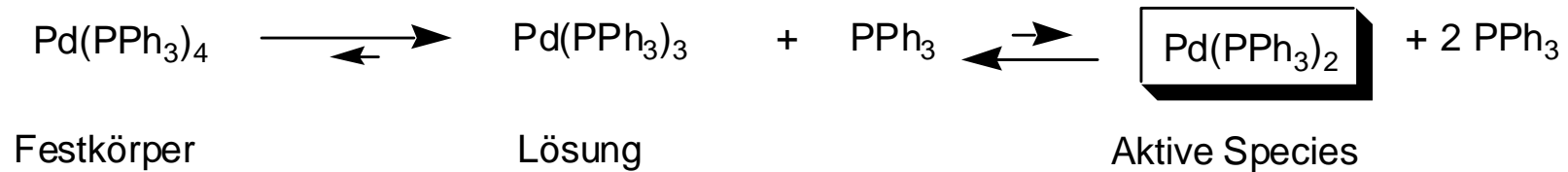


Oxidative Addition

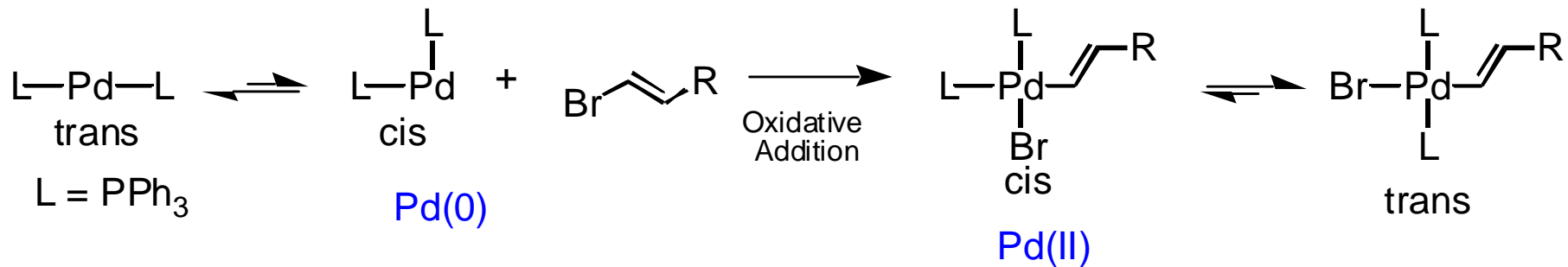
(a) Amatore, C.; Azzabi, M.; Jutand, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375.

(b) Amatore, C.; Jutand, A.; Suarez, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531-9541.

Mechanismus der Oxidativen Addition



Halogenidionen (Cl^- , Br^-) beschleunigen die Bildung der aktiven Species



■ Oxidative Addition: Retention der Stereochemie an Alkylhalogenid

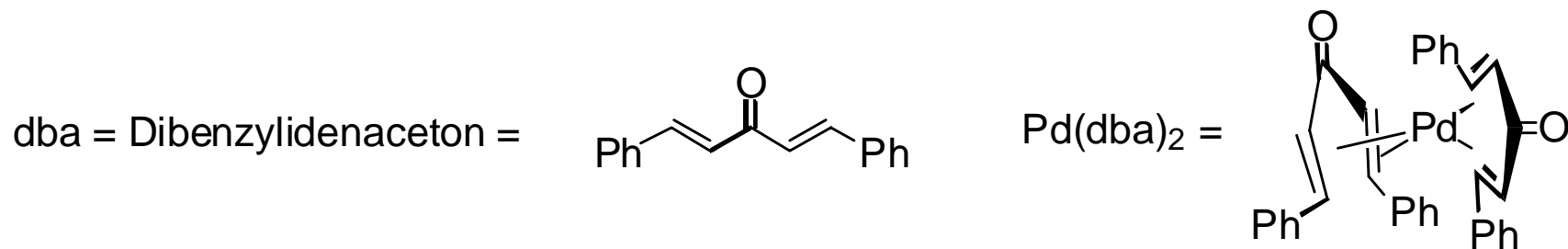
■ mit Alkylhalogeniden keine konzertierte Addition, Ein-Elektronenmechanismus wahrscheinlich

Mechanismus der Oxidativen Addition

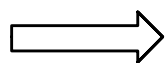


Pd(0) Quelle: $\text{Pd}(\text{dba})_2$ or $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$

löslich, gut handhabbar



dba ist ein besserer Ligand für Palladium als PPh_3 !

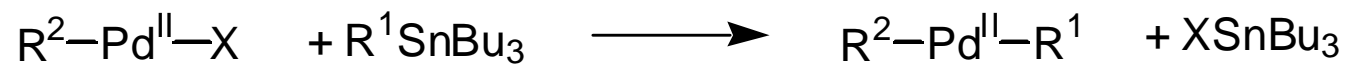


Oxidative Addition langsamer als bei Pd-phosphin Komplexen

(dba ist ein π -Akzeptor und σ -Donor, PPh_3 ist nur ein σ -Donor)

■ $\text{Pd}(\text{dba})_2 + 2 \text{PPh}_3$ ergibt einen weniger aktiver Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

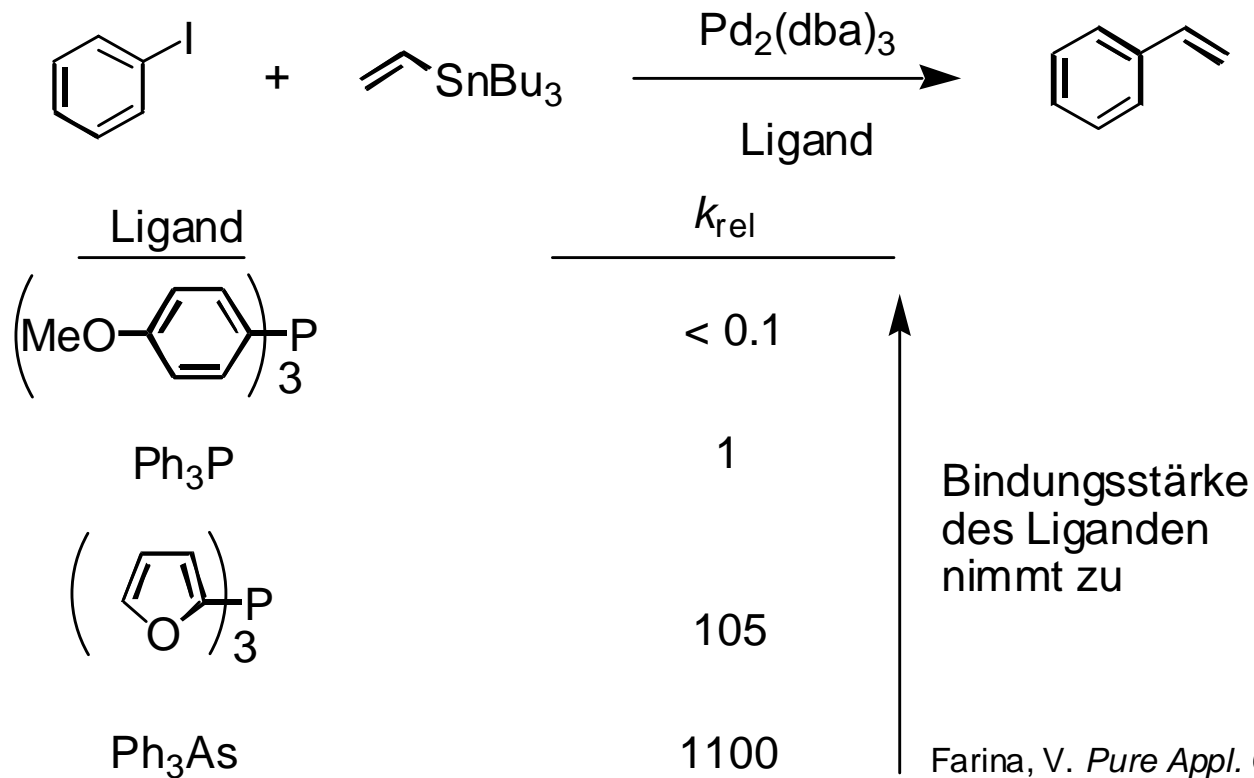
Mechanismus der Transmetallierung



in der Regel geschwindigkeitsbestimmend!

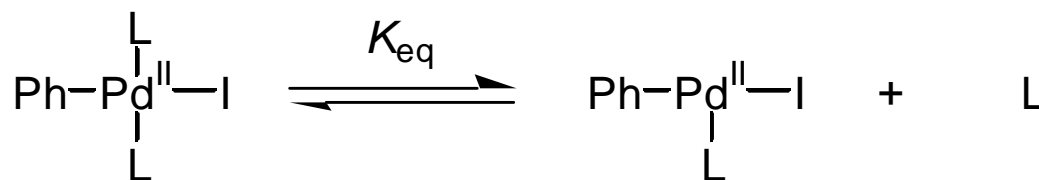
Parameter

1. Liganden



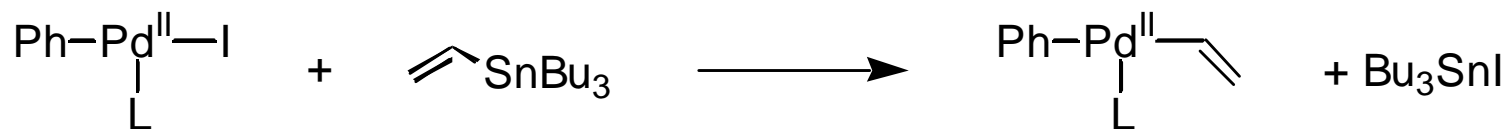
Mechanismus der Transmetallierung

2 stufiger Mechanismus



16-Elektronen

je stärker L bindet, desto kleiner K_{eq}



14-Elektronen

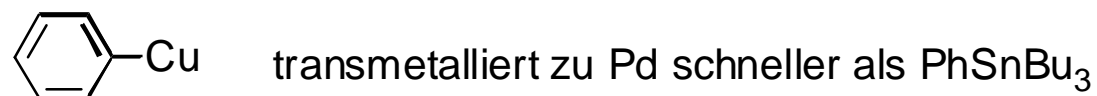
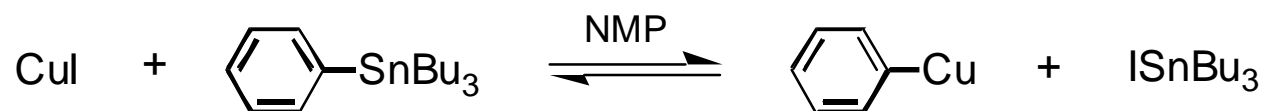
■ Die 14-Elektronen Species wird transmetalliert, nicht die 16-Elektronen Species!

Farina, V. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 73.

Effekt von Cu(I) auf die Transmetallierung

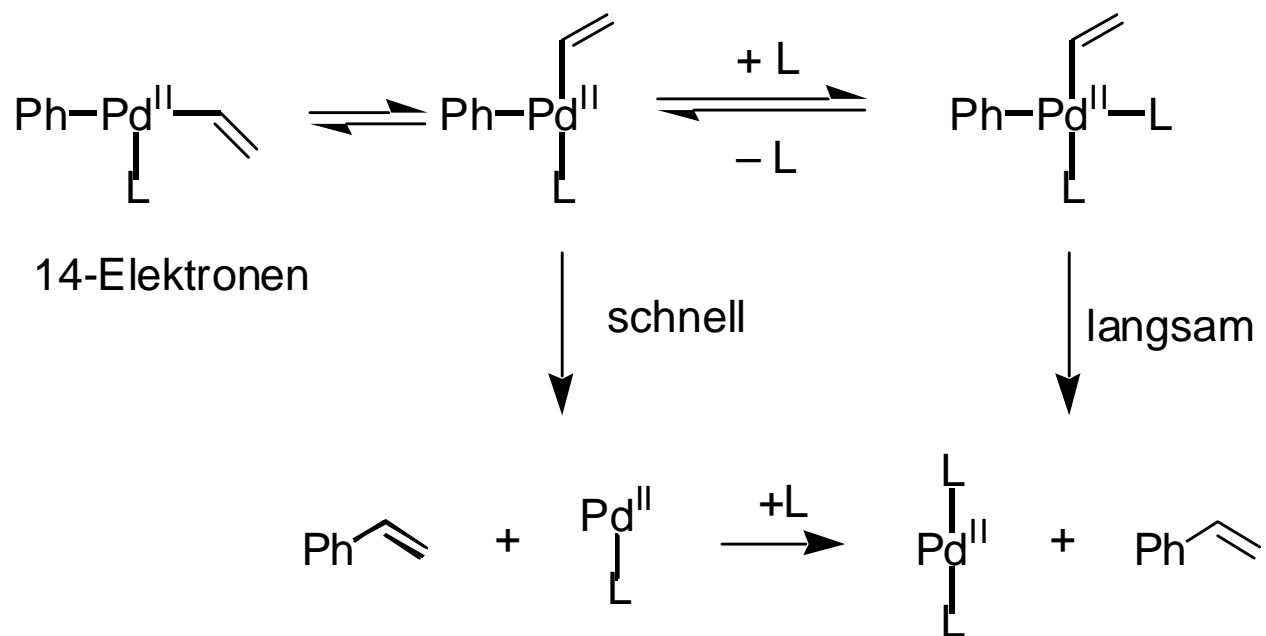
		Ligand und Additiv	k_{rel}	
in Dioxan	}	PPh ₃	1	} Cul bindet gut an PPh ₃
		PPh ₃ , Cul	100	
	}	AsPh ₃	1	} Cul bindet schwach an AsPh ₃
		AsPh ₃ , Cul	1	

- Cul fängt PPh₃ ab, Oxidative Addition wird beschleunigt



- Cul katalysiert die Transmetallierung

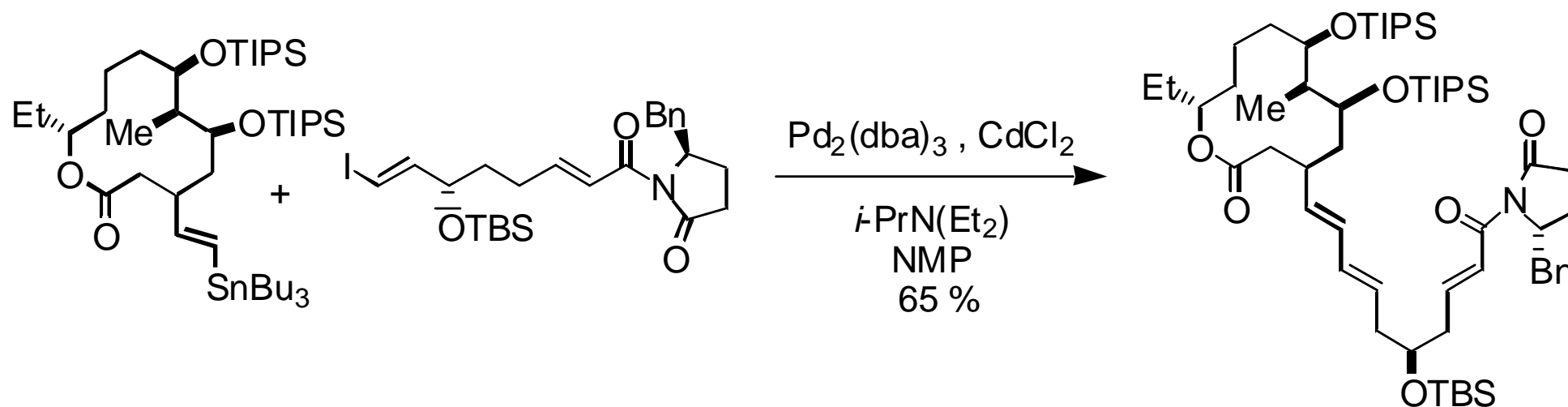
Reduktive Eliminierung



- Elektronenarme Pd(II)-Komplexe gehen schneller eine reductive Eliminierung ein

Anwendungen der Stille Reaction

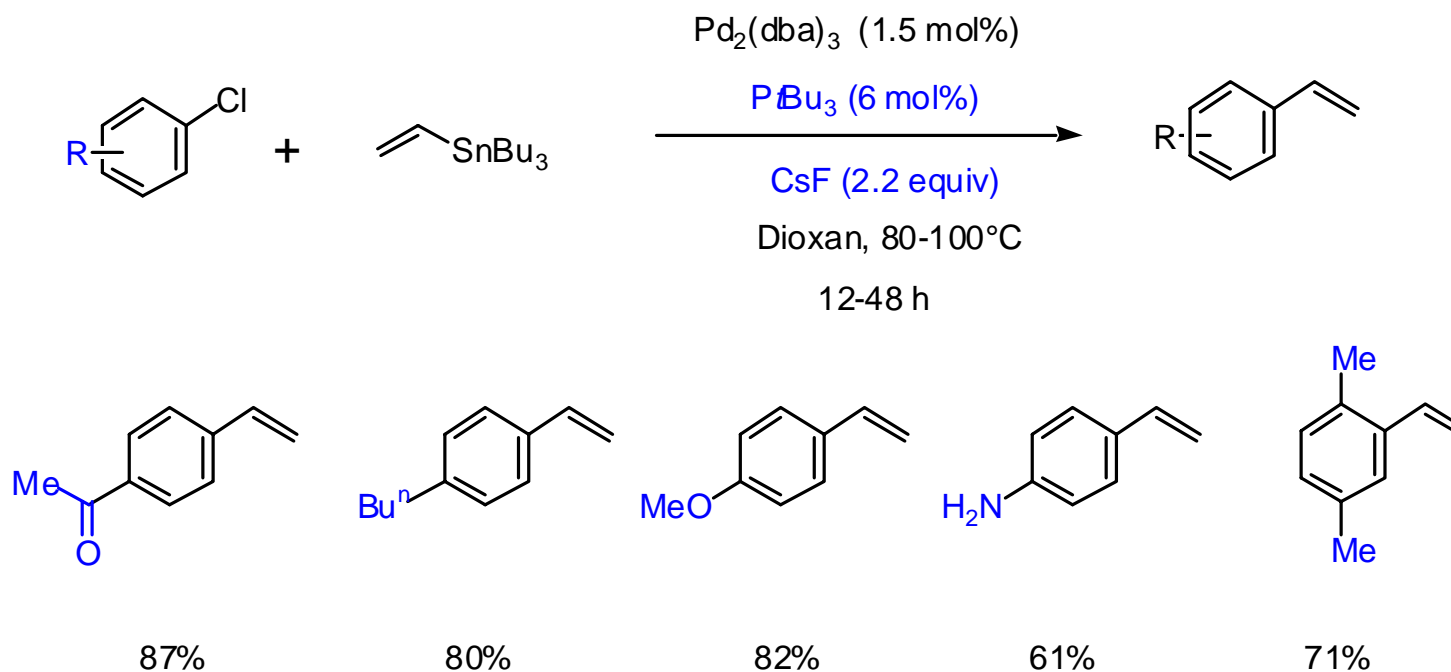
1. Halogenide: I > Br >> Cl



CdCl_2 hat einen ähnlichen Effekt wie CuI

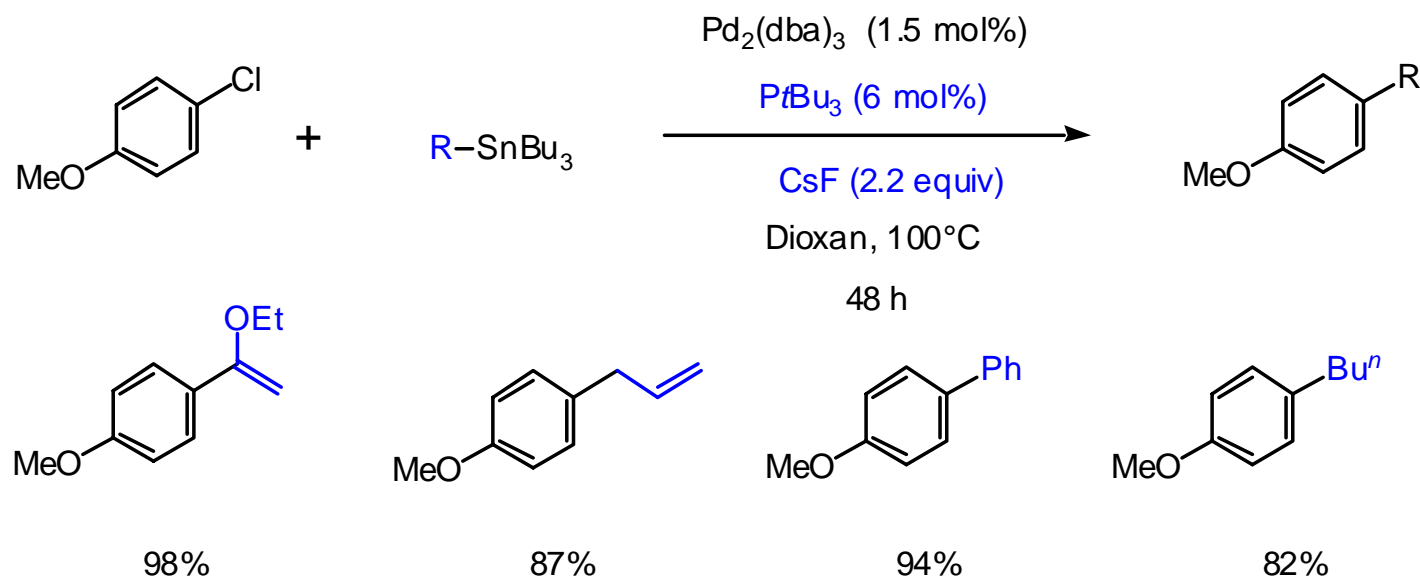
Evans, D. A.; Black, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2260.

PtBu₃ und CsF in der Stille Reaktion



$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ weniger geeignet als $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$

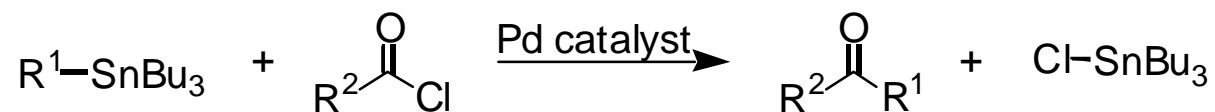
$PtBu_3$ und CsF in der Stille Reaktion



G. Fu, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2569

Anwendungen der Stille Reaktion

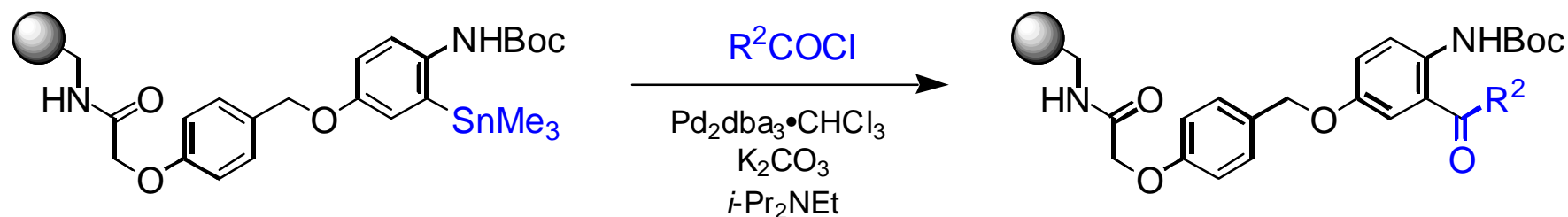
1. Halogenide: Säurechloride



R^1 = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, H

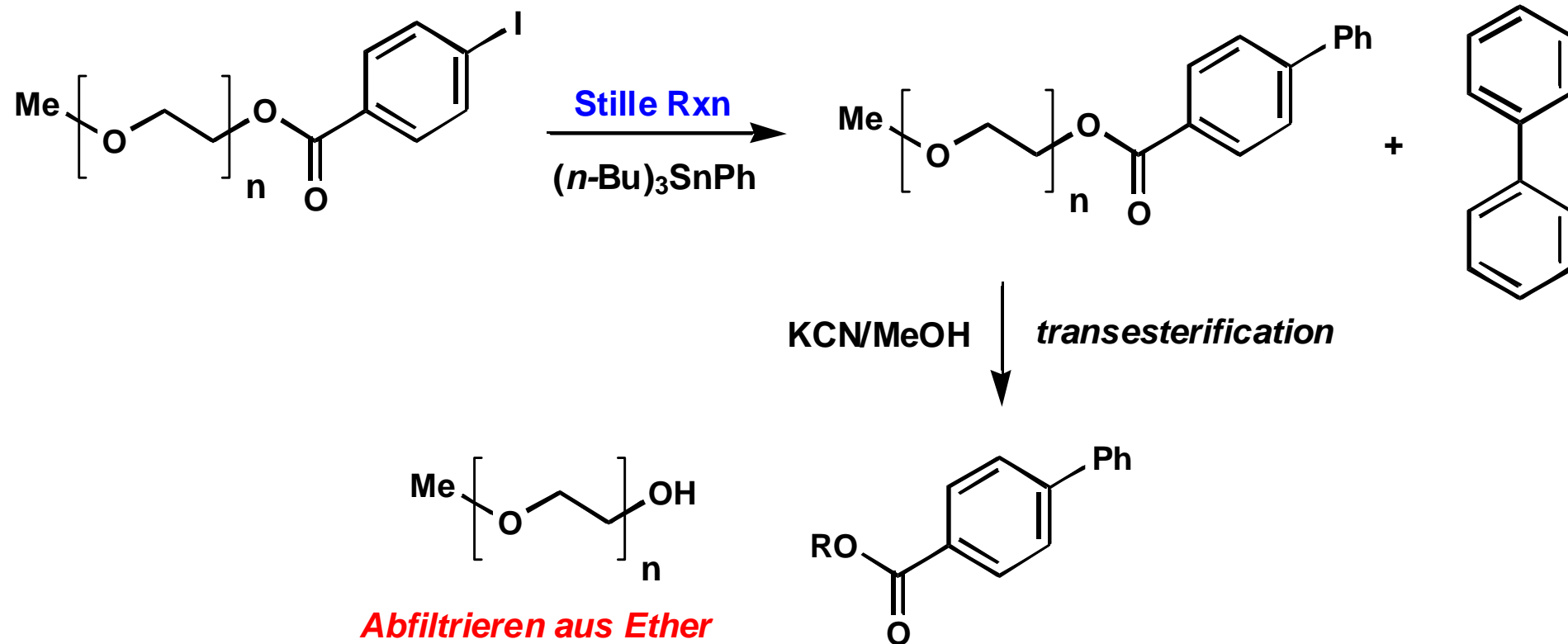
R^2 = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl

Pd-Katalysator nicht immer nötig



K₂CO₃ und *i*-Pr₂NEt wurden zur Stabilisierung des Ausgangsmaterials hinzugegeben

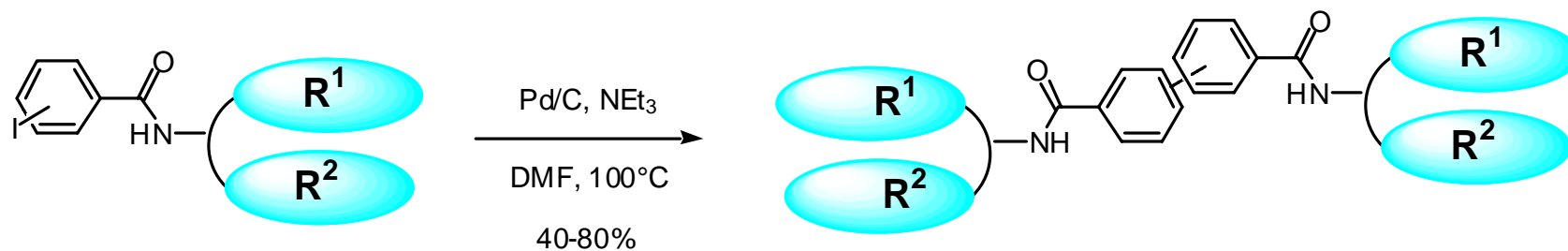
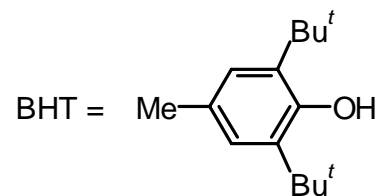
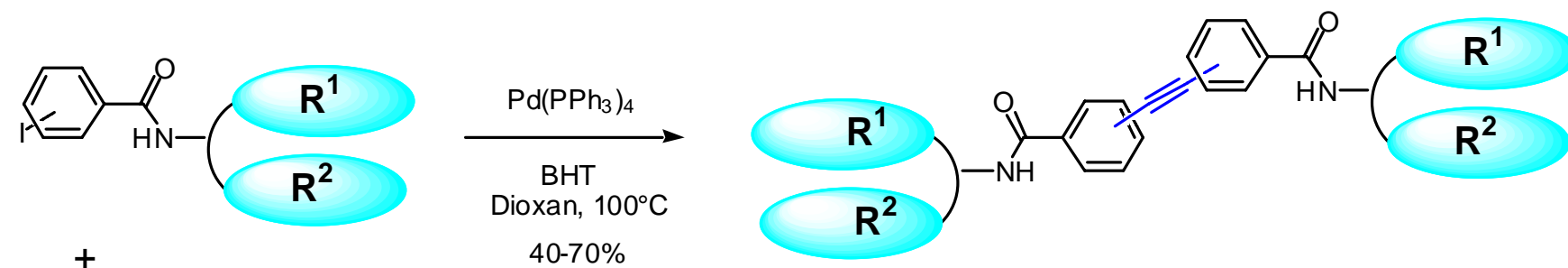
PEG unterstützte Stille Reaktion



Janda, K. D. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 489-509.

Janda, K. D. *Chem. Rev.*, **2002**, ASAP.

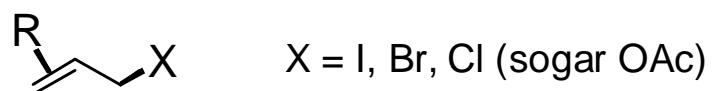
Solution Phase Combinatorial Synthesis



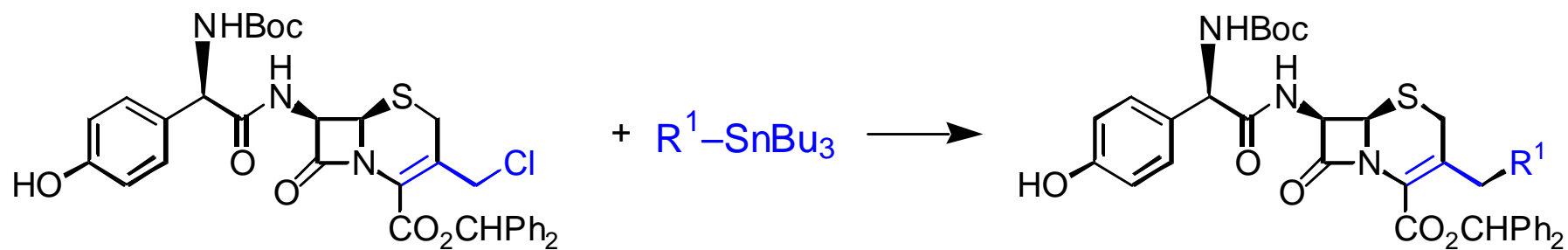
total of 64980 compounds

Anwendungen der Stille Reaktion

1. Halogenide: Allylhalogenide



Regioisomere möglich, in der Regel erfolgt Substitution am primären C

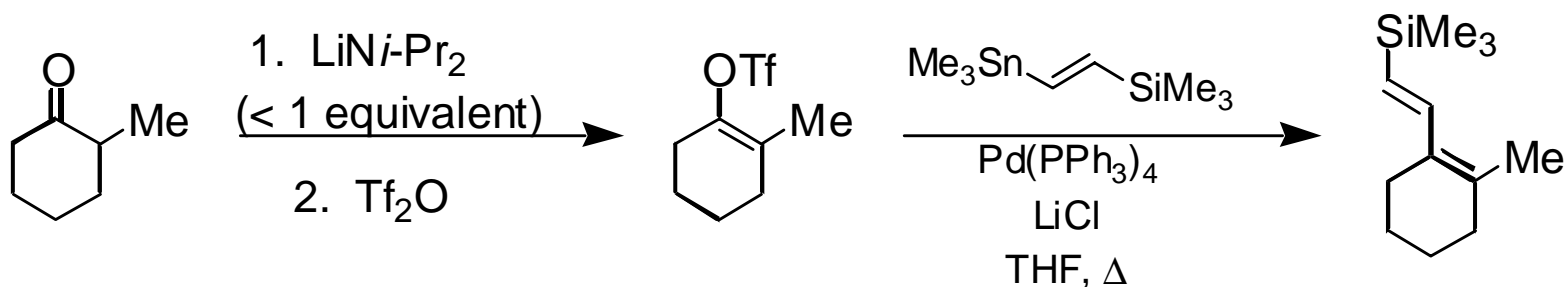
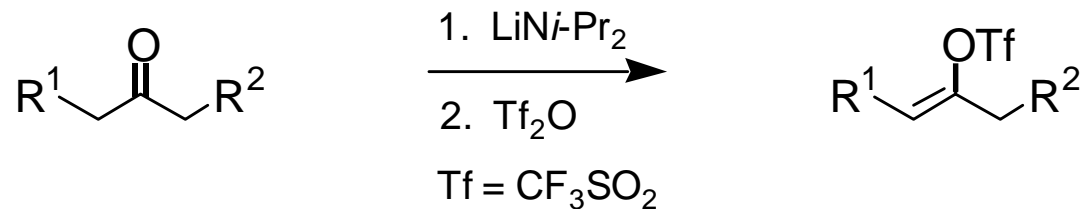


- 10 Beispiele, 60-98%

V. Farina *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5833.

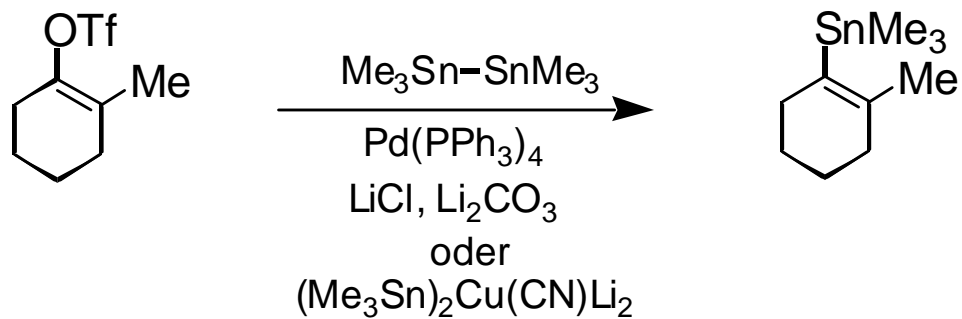
Anwendung der Stille Reaktion

2. Triflate



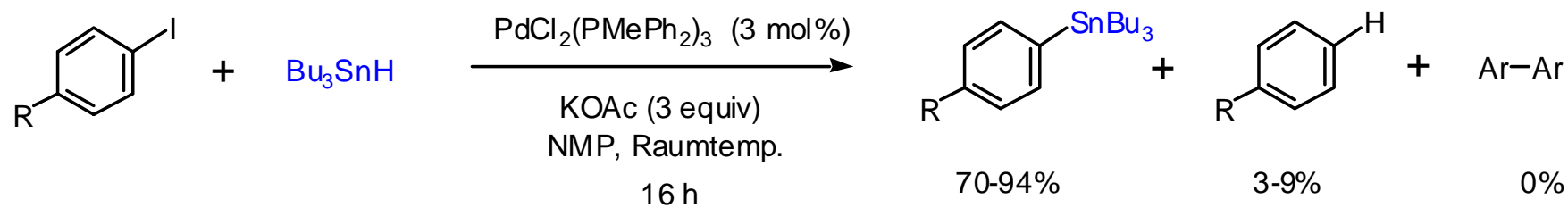
W. D. Wulff *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4795.

Triflate als Ausgangsmaterialien für Stannane

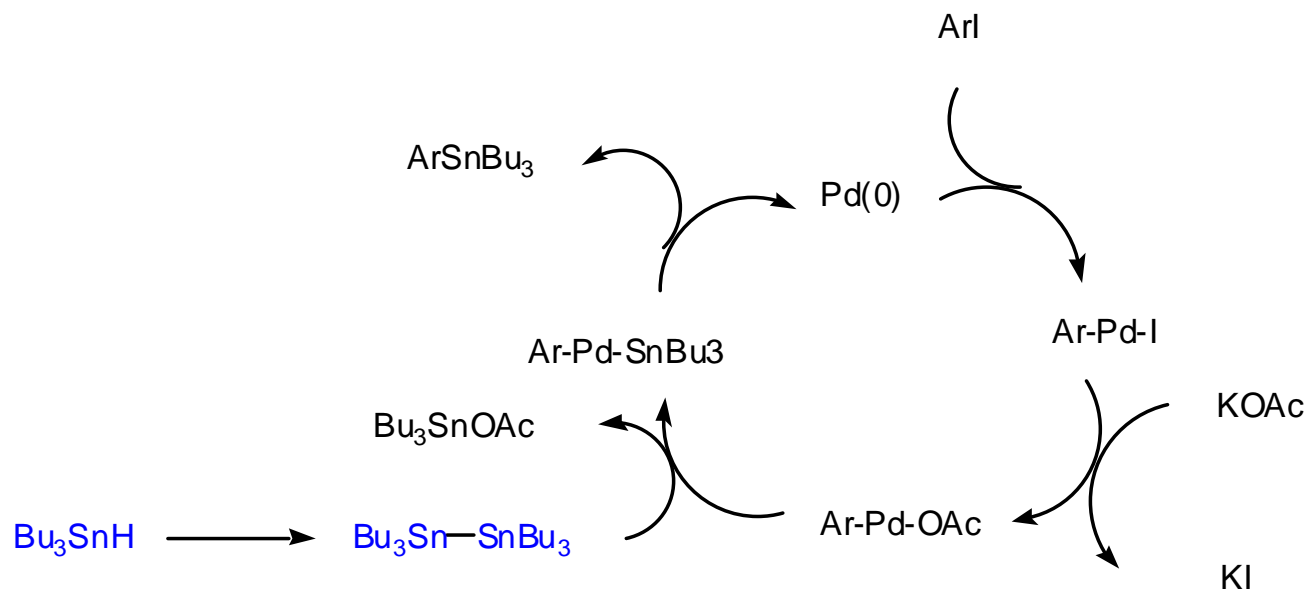


W. D. Wulff *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 277.

Arylstannane

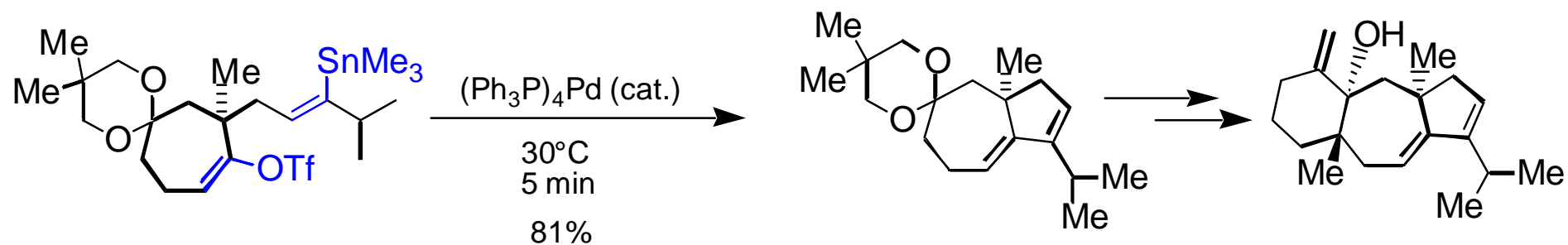


R = OMe, H, NH₂, CO₂Et, Me



Anwendungen der Stille Reaktion

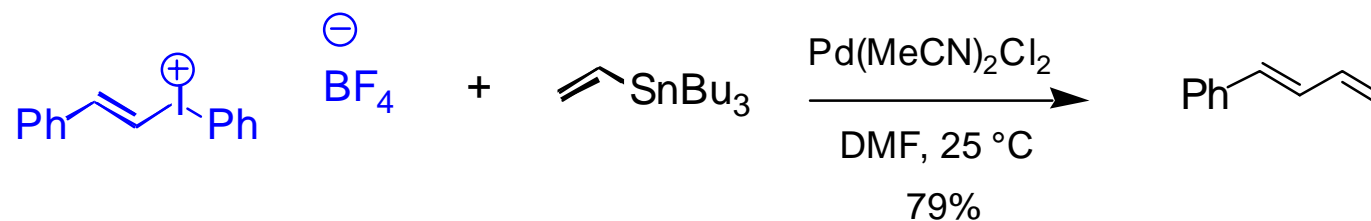
2. Triflate



Dolastane Diterpen

Piers, E.; Friesen, R. W. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3405

3. Iodonium Verbindungen



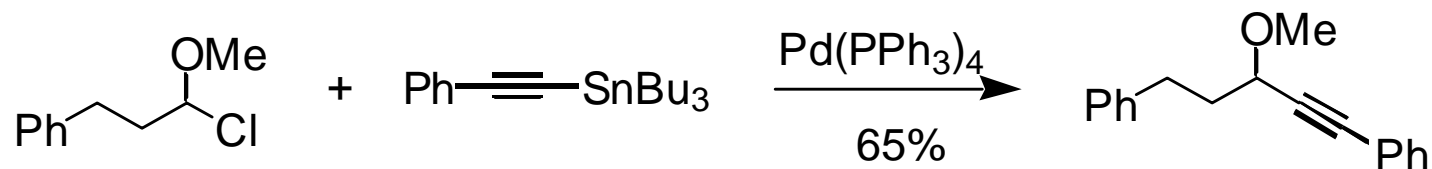
S-14

P. J. Stang *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11626.

Anwendungen der Stille Reaktion

4. Alkylhalogenide: sind normalerweise nicht reaktiv genug

Ausnahme:



J. R. Falck and C. R. Mioskowski *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4885.

Stannane

Aryl, Alkenyl und Alkynyl, aber nicht Alkyl können transferiert werden.

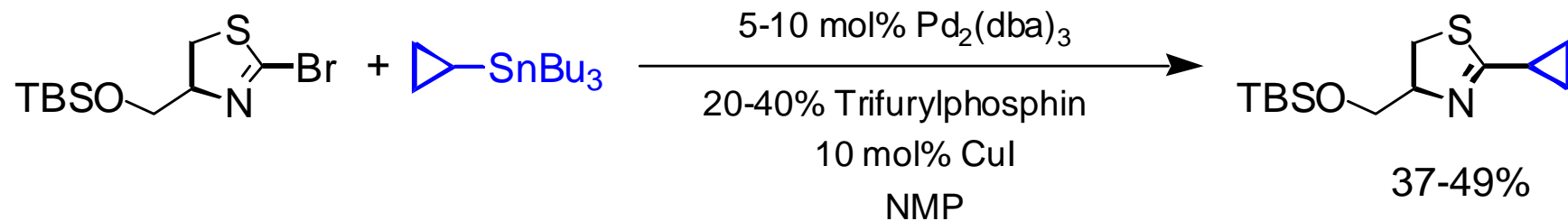
1. Probleme mit Alkylstannanen

- Alkylgruppen werden nur langsam transmetalliert; Ausnahme Me_4Sn
- nach dem Transfer einer Gruppe R group werden nachfolgende Übertragungen sehr langsam
- Selektivität problematisch: Me am schnellsten, 1° am zweitschnellsten (aber dennoch langsam)

Anwendungen der Stille Reaktion

aktivierte Alkylstannane: $\text{MeO}-\text{CH}_2-\text{SnBu}_3$ $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{SnBu}_3$

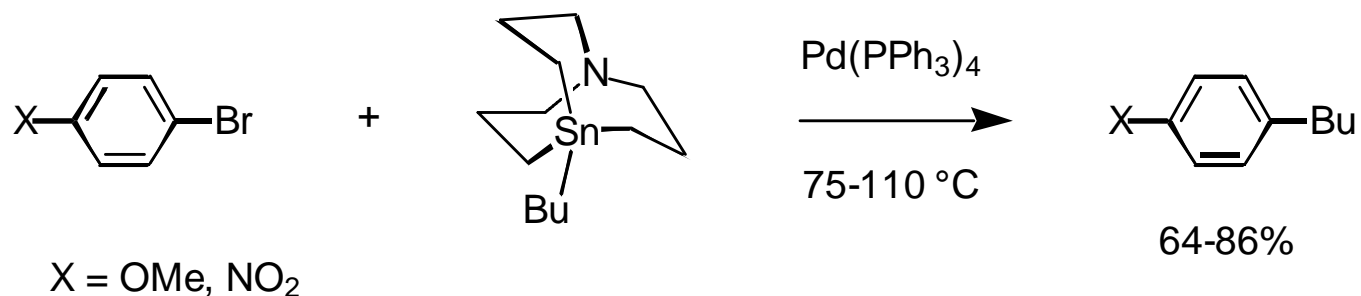
Ye, J.; Bhatt, R. K.; Falck, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1.



Schmitz, W. D.; Romo, D. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4857.

Anwendungen der Stille Reaktion

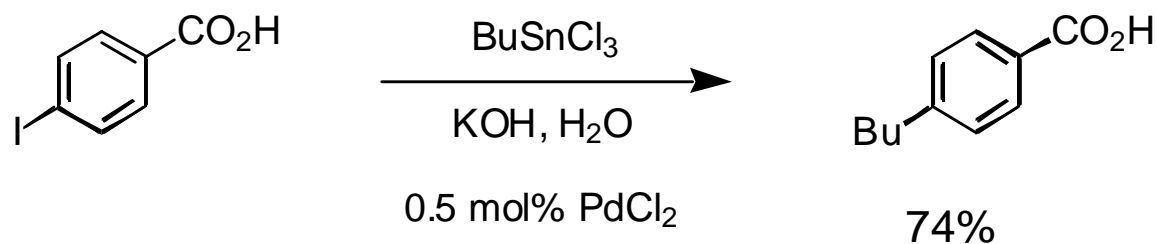
(1) Intramolekulare Koordination



Vedejs, E.; Haight, A. R.; Moss, W. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6556.

cf: Brown, J. M.; Pearson, M.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Van Koten, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1440.

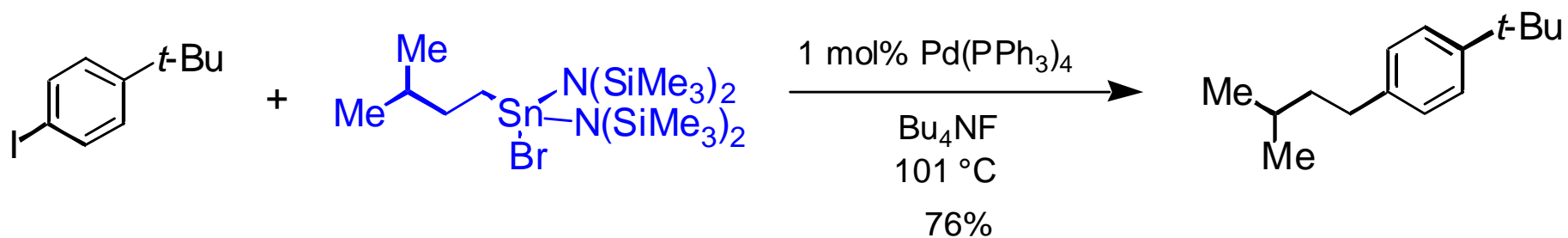
(2) Trichlorostannane



Rai, R.; Aubrecht, K. B.; Collum, D. B. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3111.

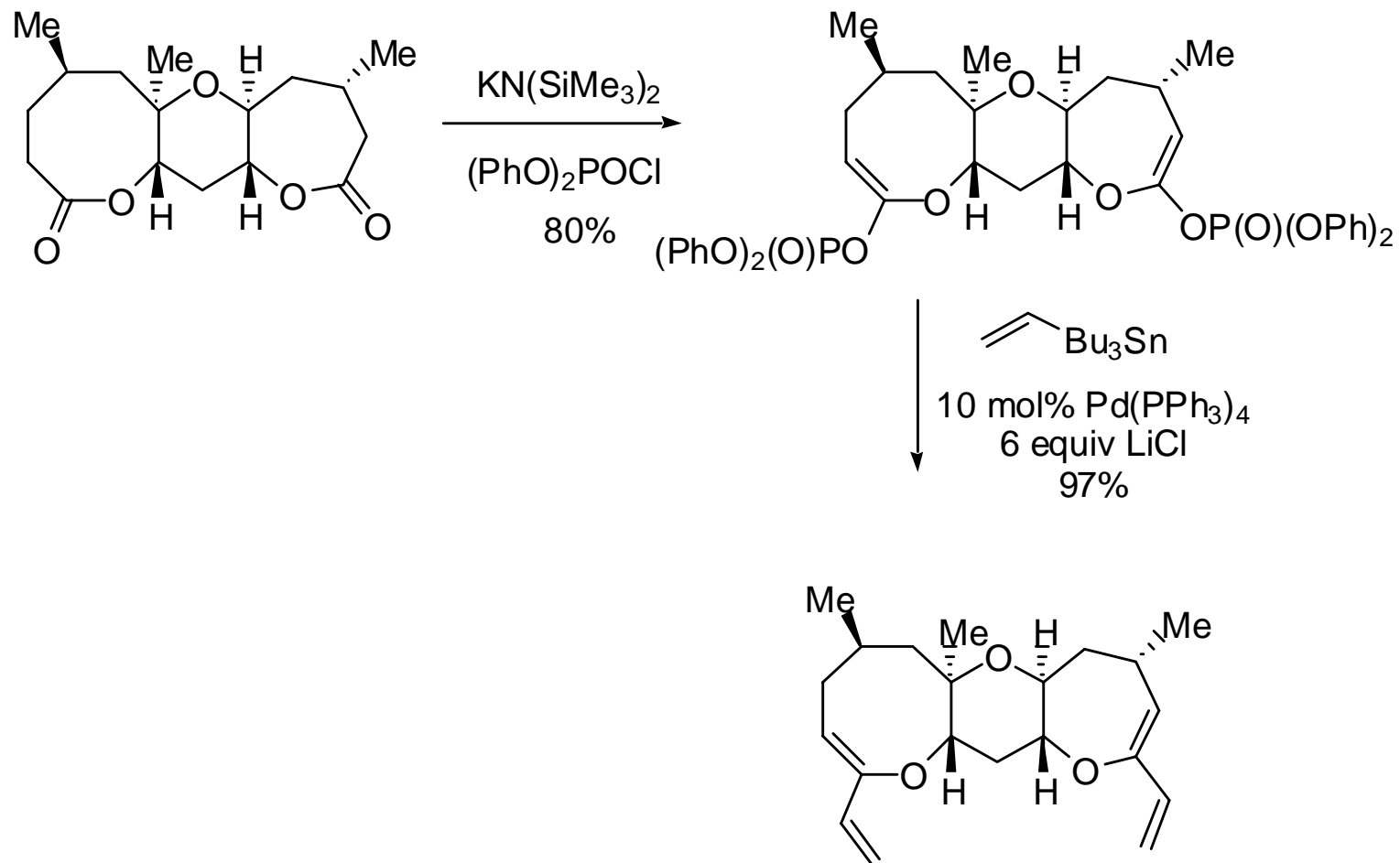
Anwendungen der Stille Reaktion

(3) Aminostannane



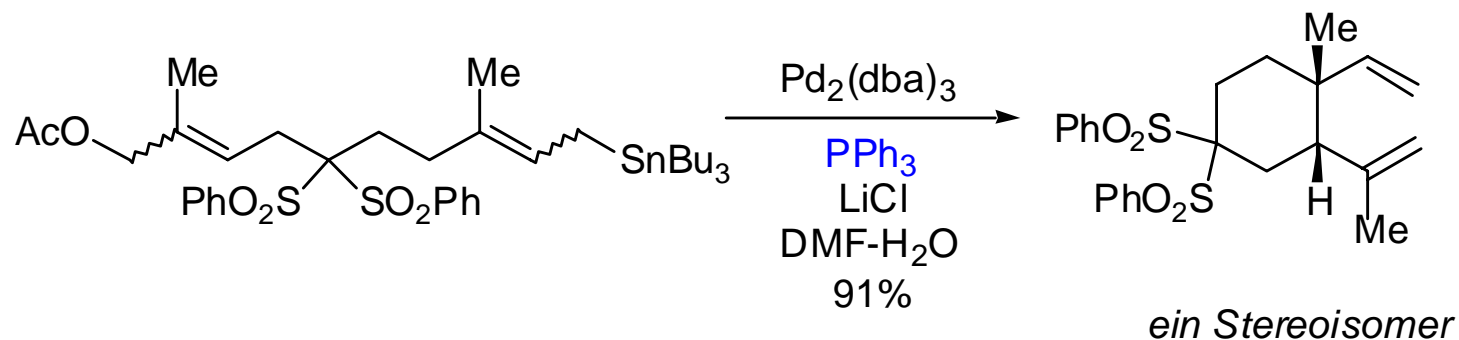
Fouquet, E.; Pereyre, M.; Rodriguez, A. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5242.

Stille Kupplung mit Phosphonaten

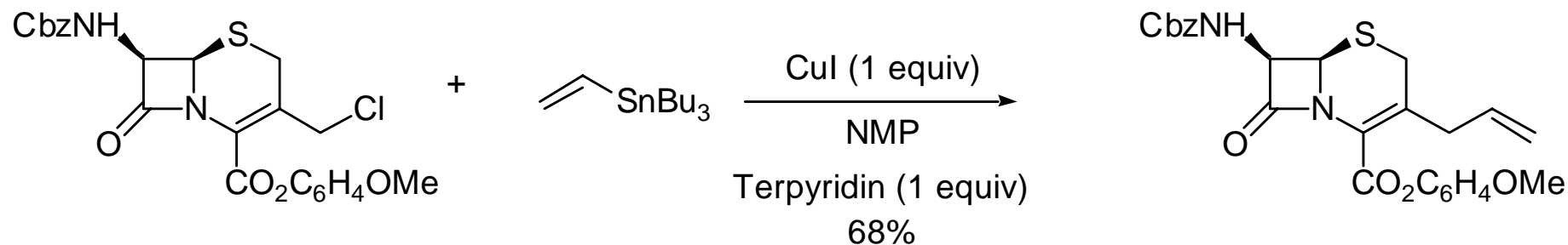


K. C. Nicolaou *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5467.

Stille Kupplungen mit allylischen Substraten

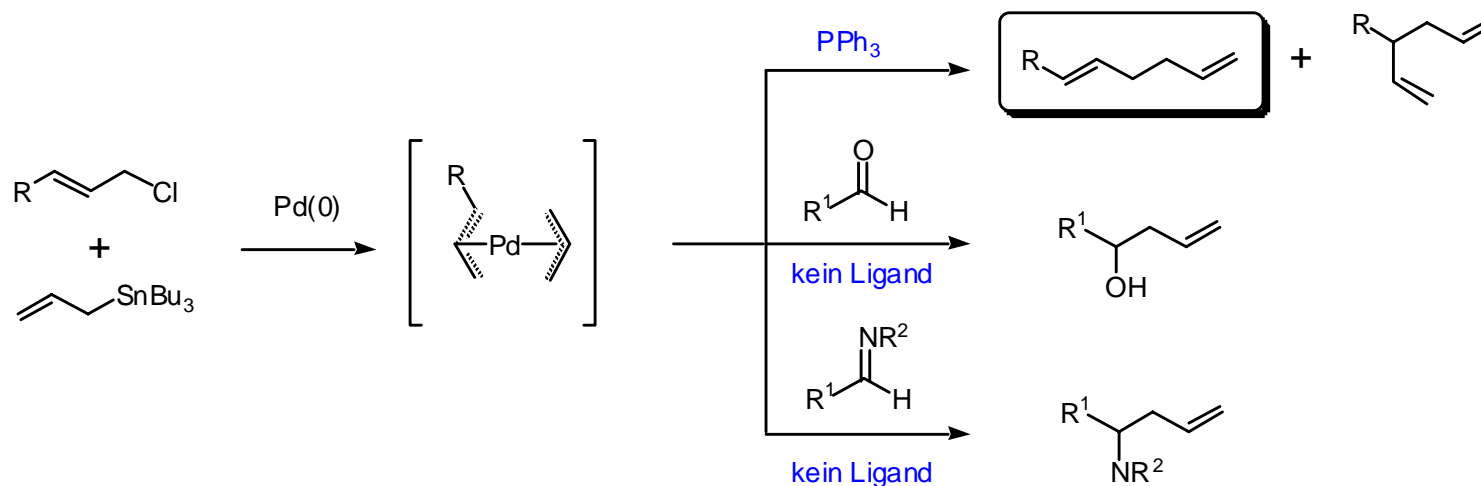


A. M. Echavarren *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7540.



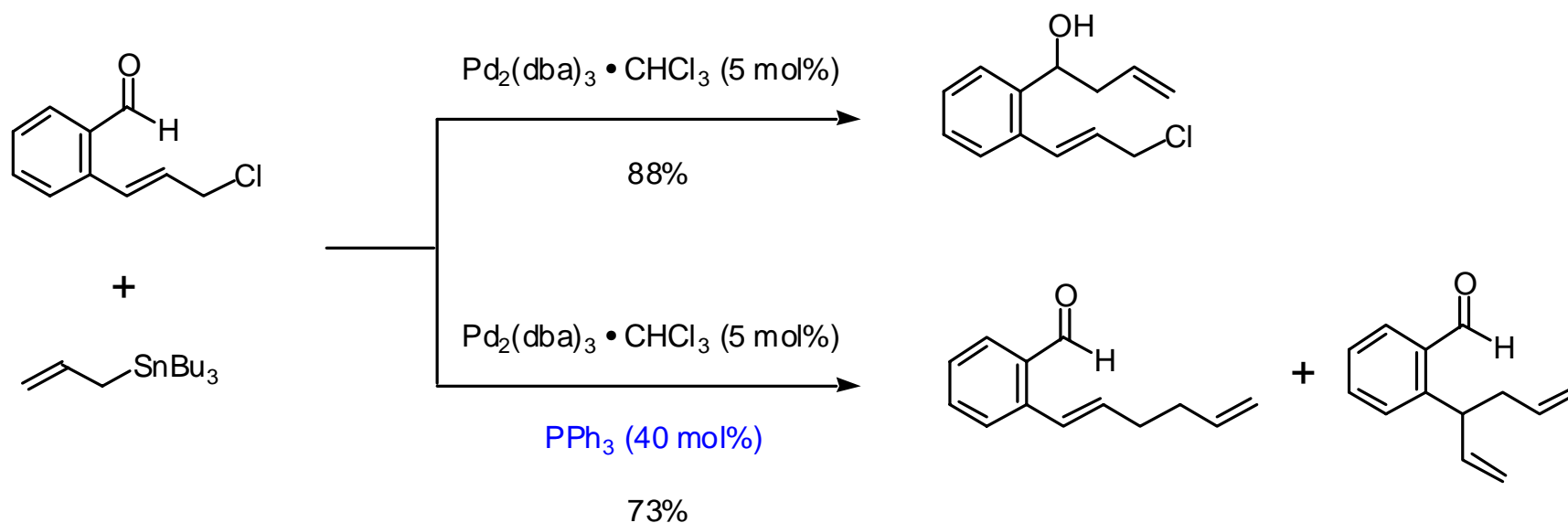
S. Torii *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3782.

Allyl-Transfer in der Stille Reaktion



PPh₃ steuert die Chemoselektivität

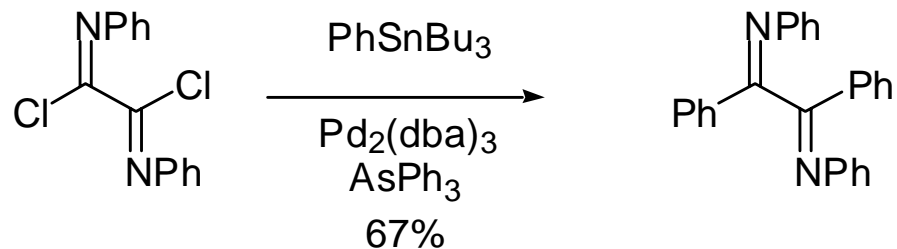
Allyl-Transfer in der Stille Reaktion



Yamamoto, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3308

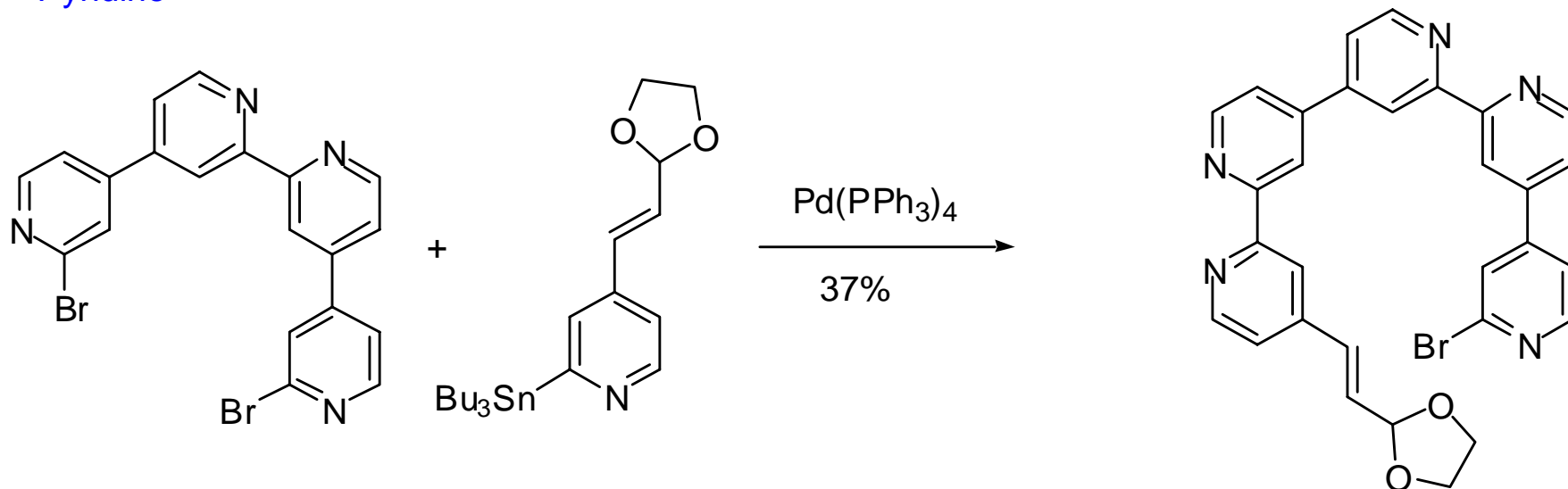
Stille Kupplungen

Iminochloride



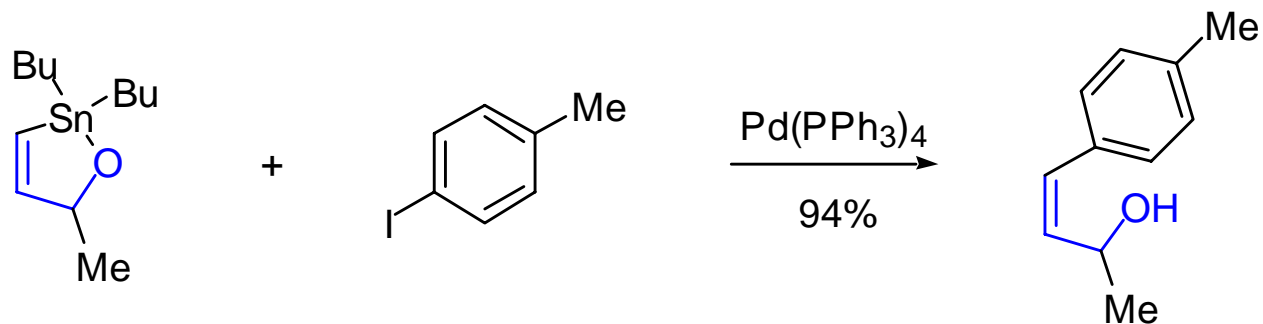
R. Faust *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8017.

Pyridine

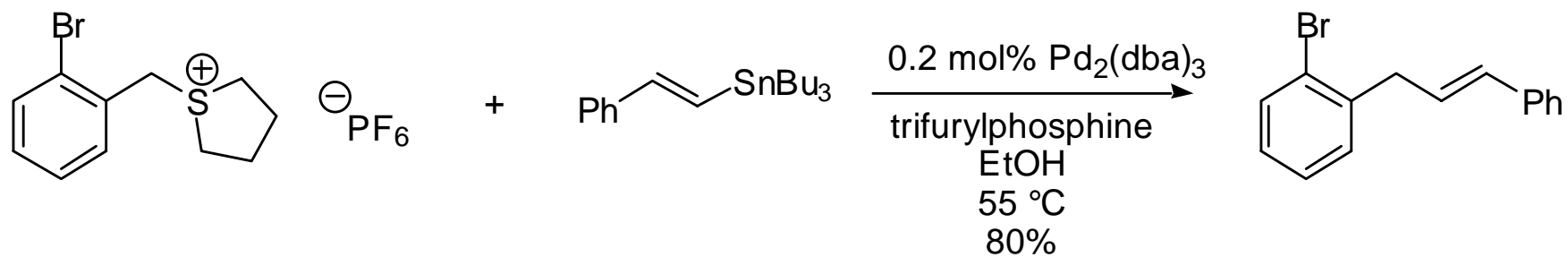


T. R. Kelly *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2774.

Stille Kupplungen



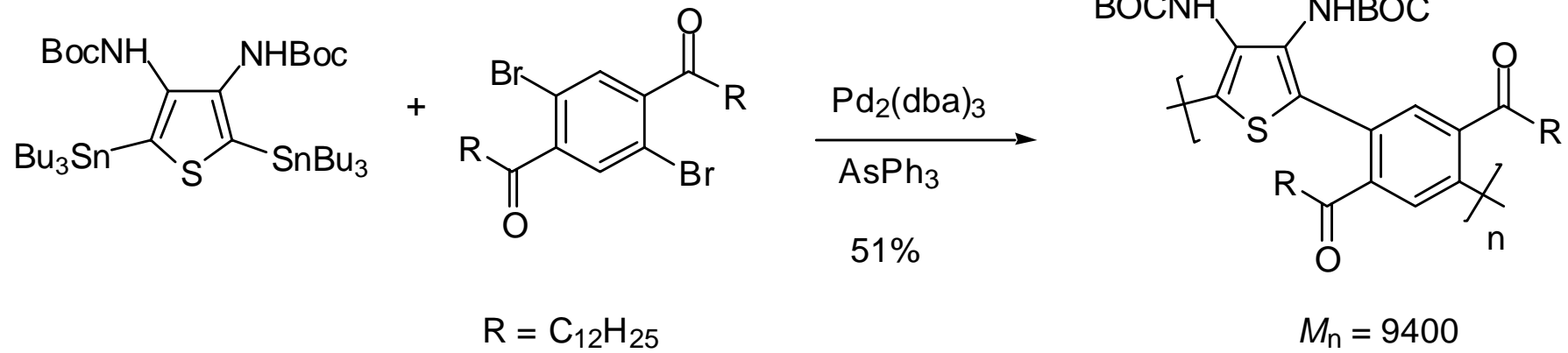
G. A. Kraus *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5287.



L. S. Liebeskind *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12376.

Stille Kupplungen

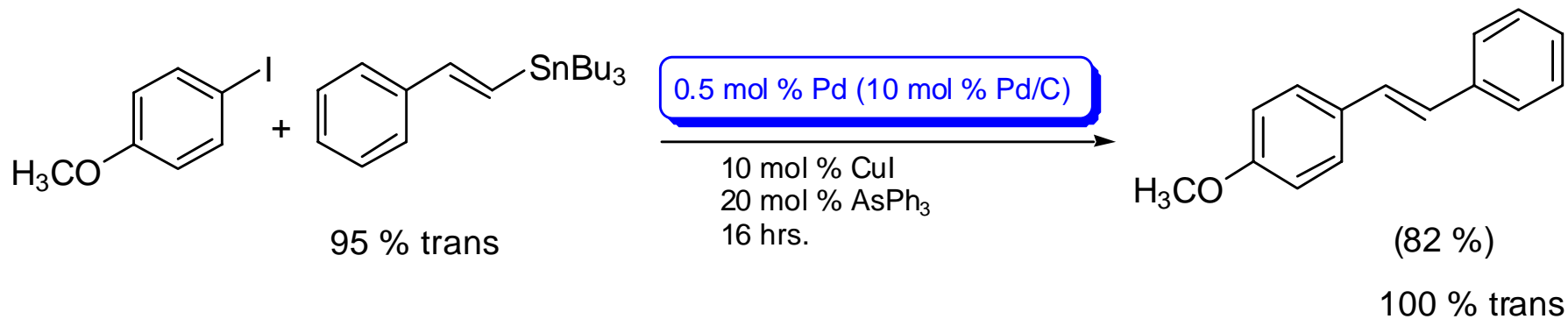
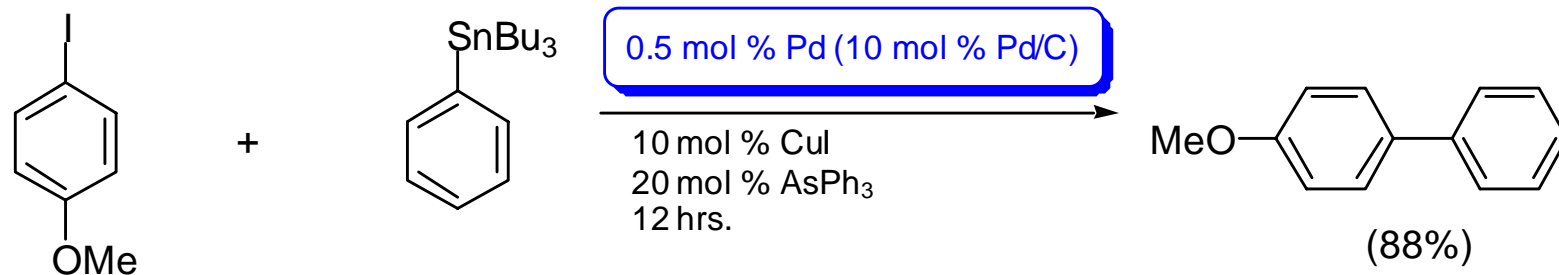
Oligomerisierungen



J. M. Tour *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9624.

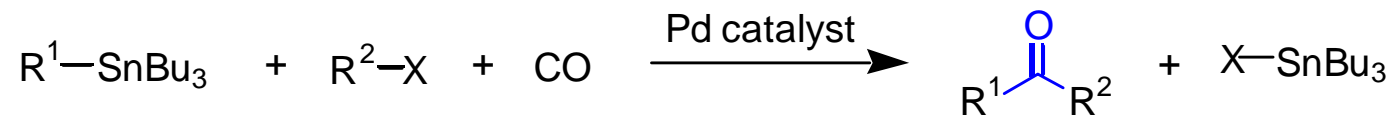
Stille Kupplungen

Palladium / C als Katalysator

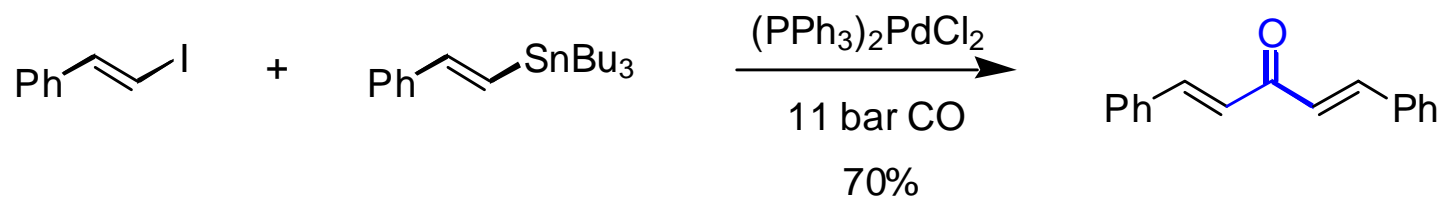


Liebeskind, L., *Tetrahedron Letters*, **1995**, 36, 2191.

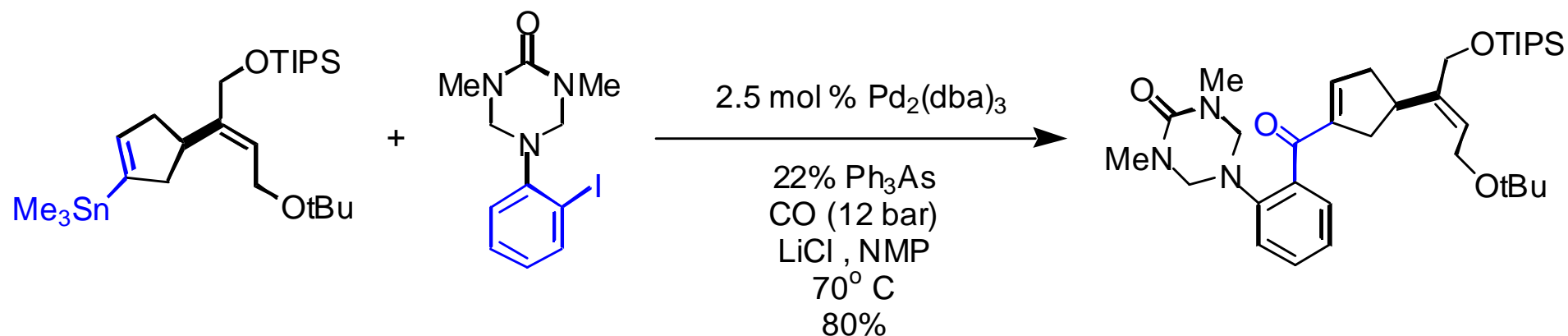
Stille Kupplungen mit zusätzlicher CO Insertion



R^2 = Aryl-, Alkyl-, Allylhalogenide und -triflate



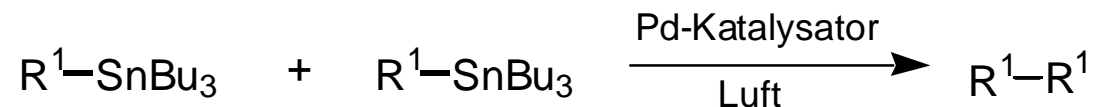
J. K. Stille *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6417



L. E. Overman *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3966

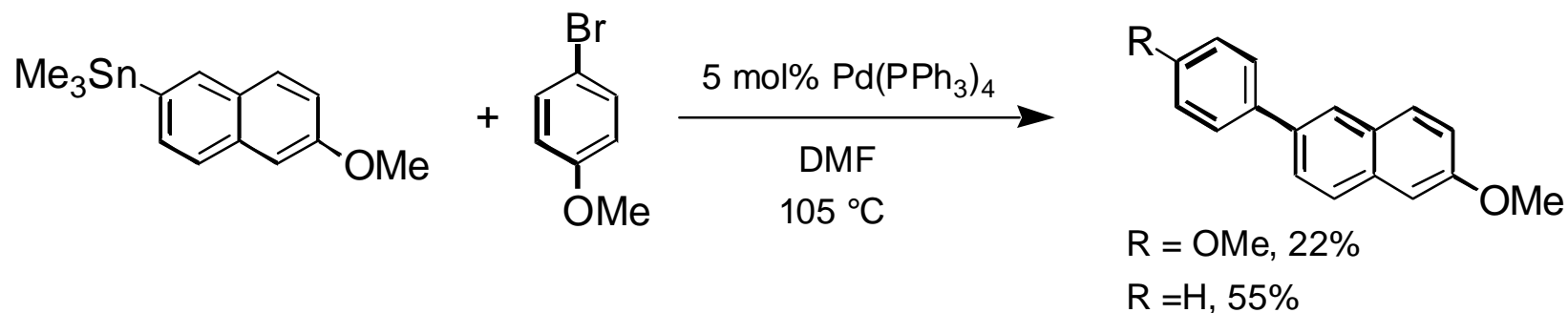
Nebenreaktionen in der Stille Kupplung

1. Homokupplung der Stannane durch Pd(II)



McDermott, T. S.; Mortlock, A. A.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 700.

2. Methylierung der Halogenids oder Triflats wenn Me_3RSn als Kupplungsreagenz verwendet wird
3. Wanderung von Arylgruppen vom Liganden



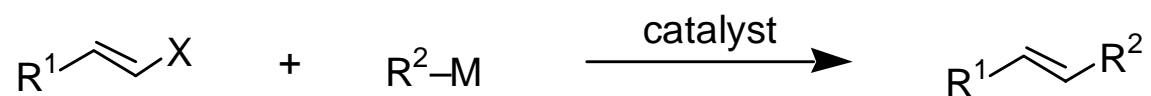
Segelstein, B. E.; Butler, T. W.; Chenard, B. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 12.

Mechanistische Studien

1. C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6313.
2. J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8576.
3. B. M. Novak *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12441.

Verwandte Reaktionen zur Stille Kupplung

1. Pd und Ni-katalysierte Kupplungen mit reaktiveren Organometallverbindungen



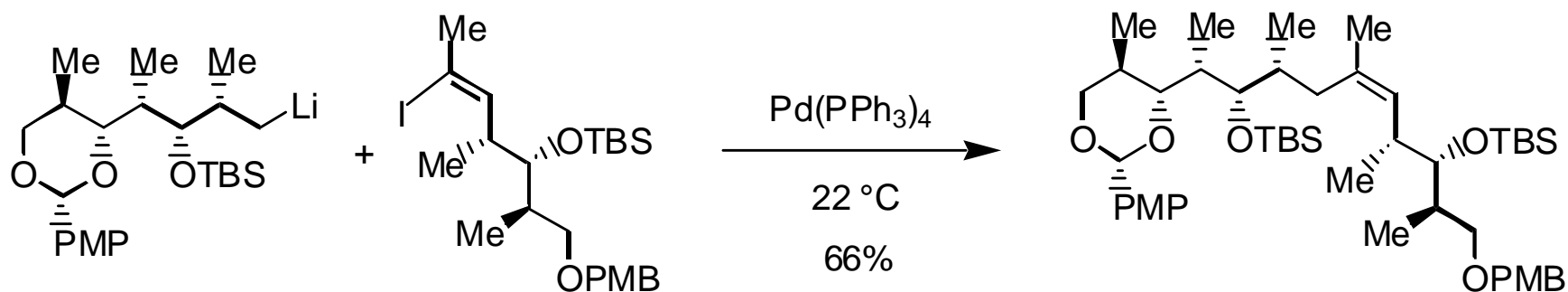
X = Br, I, OTf

R² = Aryl, Alkenyl, Alkyl

M = ZnX, MgX, Li, AlX₂, Cu, ZrX₂, etc.

Katalysatoren: Pd(0) or Pd(II), Ni(II)

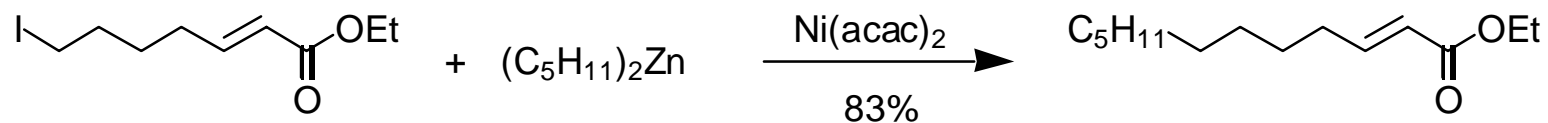
ZnX wahrscheinlich am besten und einfachsten



Smith, III, A. B.; Qiu, Y.; Jones, D. R.; Kobayashi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12011.

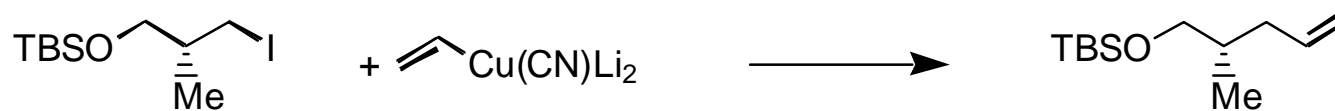
Verwandte Reaktionen zur Stille Kupplung

2. Pd oder Ni-katalysierte Kupplungen mit Alkylzinkverbindungen



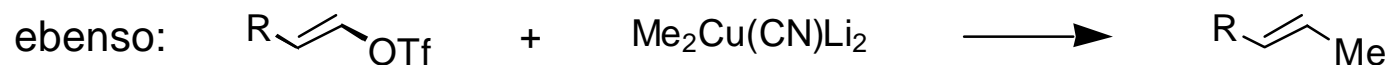
P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2723.

3. Cuprate



keine Ausbeute angegeben

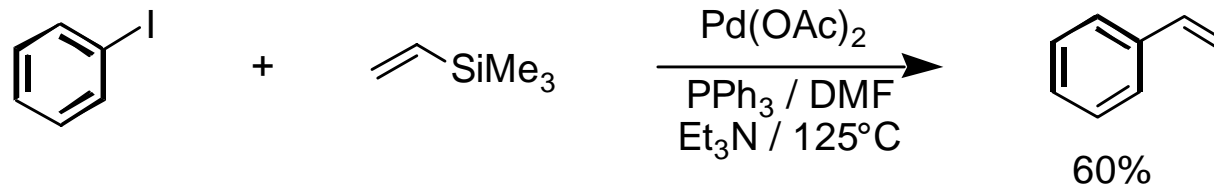
J. A. Marshall *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1186



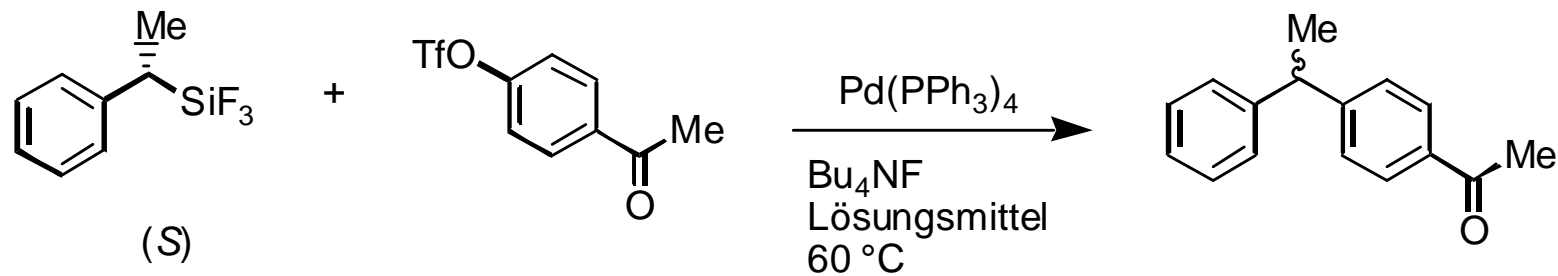
Eisenorganyle: T. Kauffmann *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 386.

Verwandte Reaktionen zur Stille Kupplung

6. Silizium analoge Stille Kupplung = Hiyama Kupplung



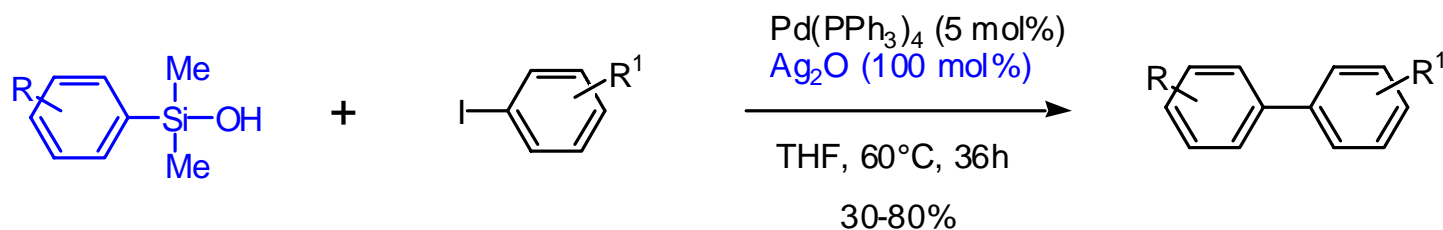
For a review, see: Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *Pure App. Chem.* **1994**, 66, 1471.



Lösungsmittel	%ee	Konfiguration
THF	34	S
HMPA/THF	8	R
DMF/THF	16	S

Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7793.

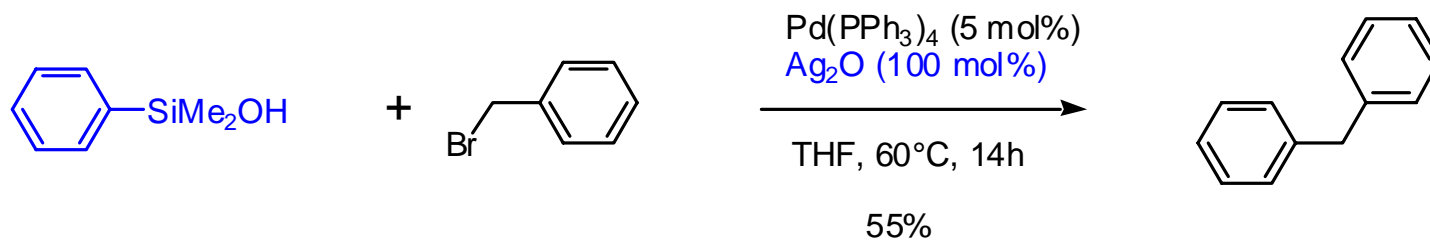
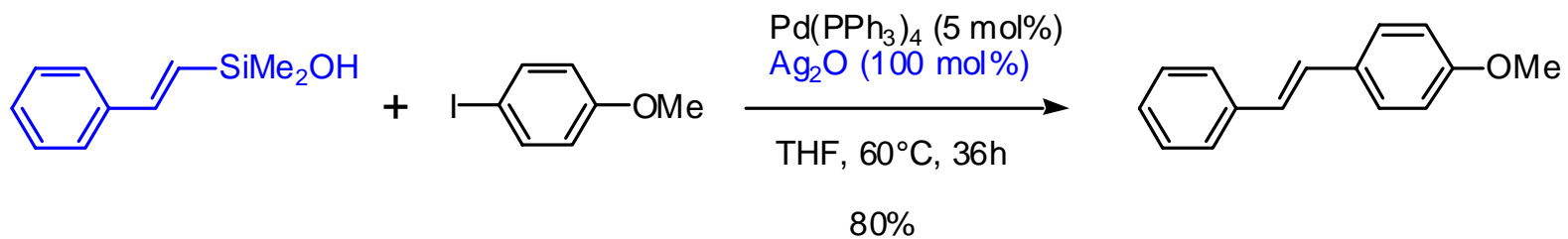
Silanole



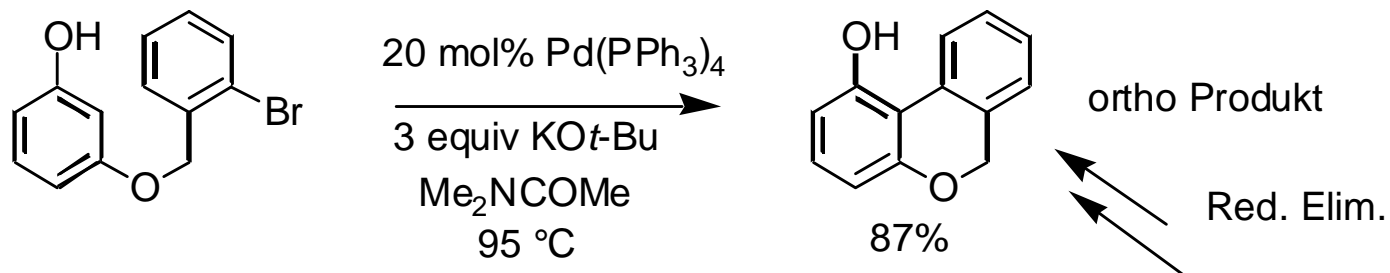
R = 2-Me, 4-OMe, 4-CF₃

R¹ = 2-Me, 4-Me, 4-CF₃,
4-NO₂, 4-Br, 4-OTf

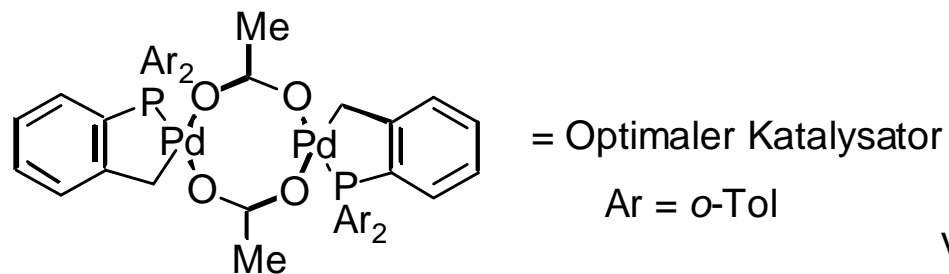
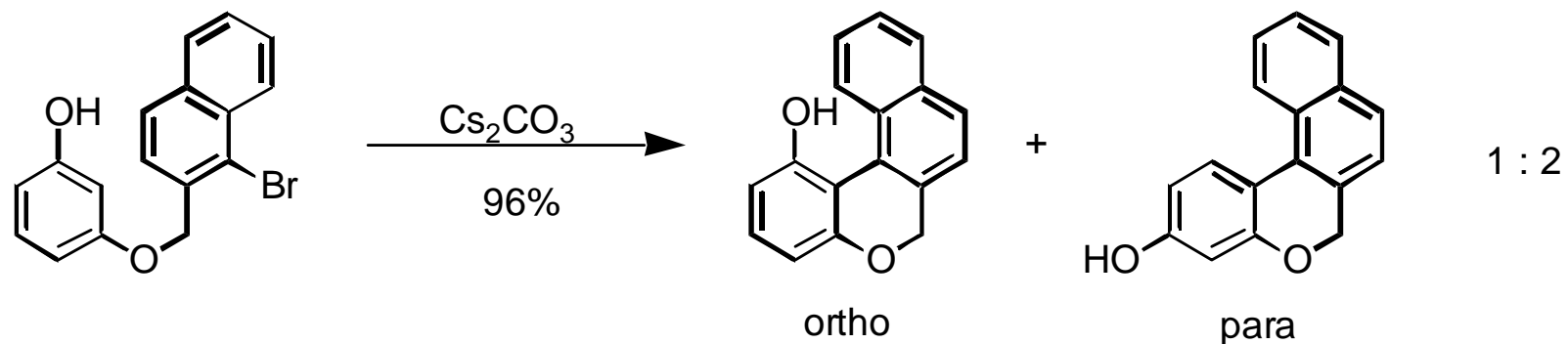
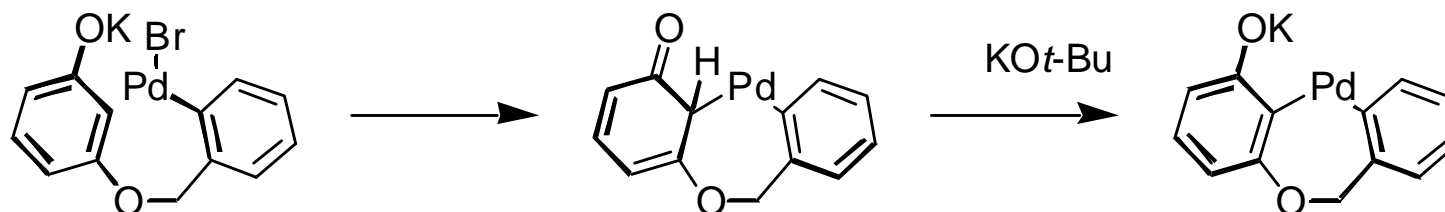
Bromide und Triflate sind keine guten Kupplungspartner



Bildung von Aryl-Aryl-Bindungen

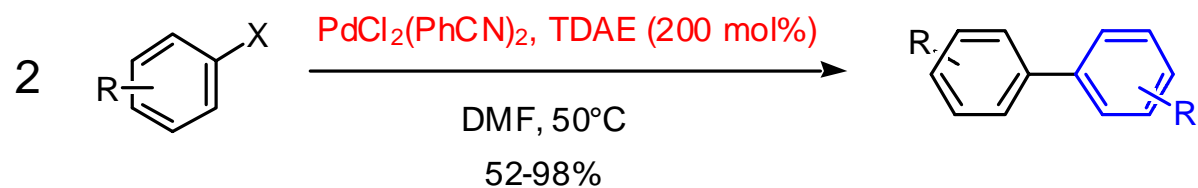


Mechanismus

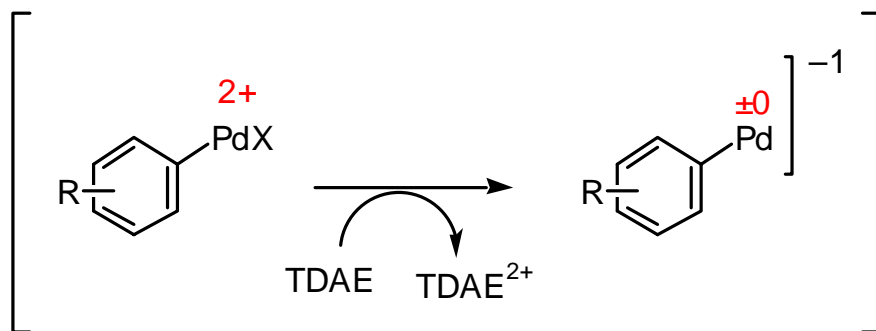
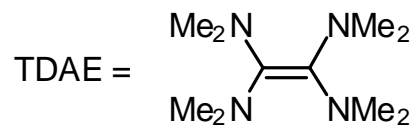


V. H. Rawal *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2.

Direkte Biarylkupplungen /TDAE



X = Br, I



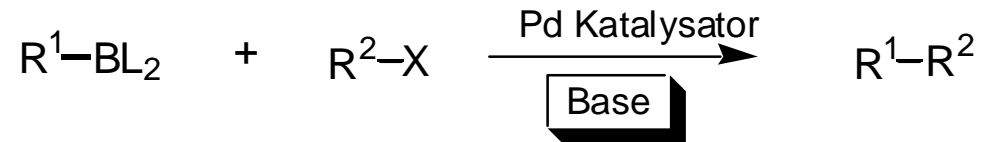
H. Tanaka, *Synlett* **2002**, 637

Die Suzuki Reaktion

Suzuki Kupplung

(wichtigste Alternative zur Stille Kupplung Stille Reaction)

Review: Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.



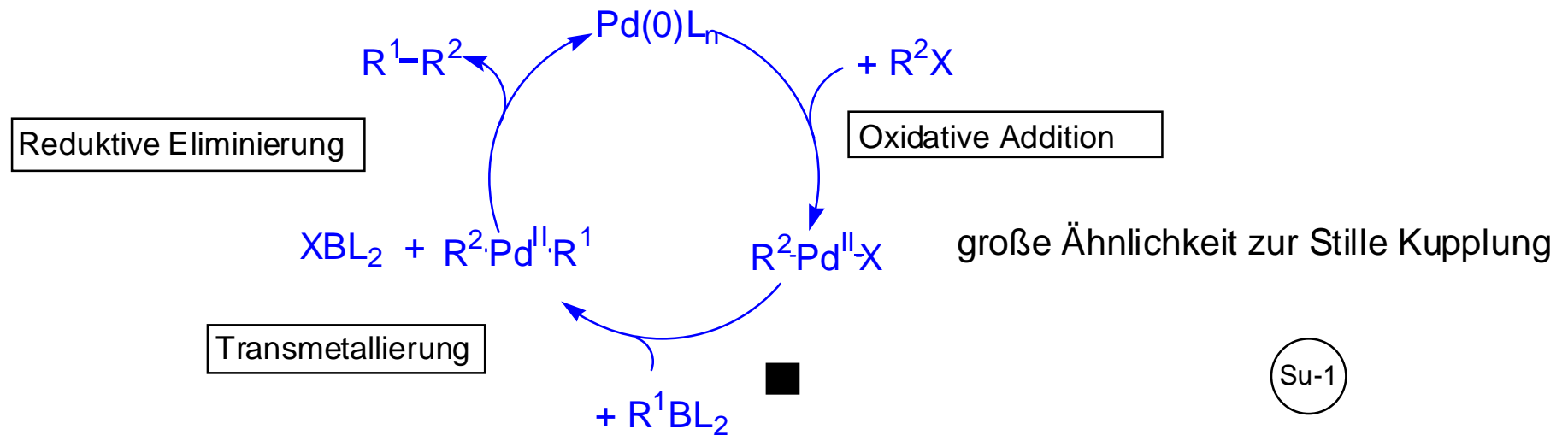
Vorteile:

1. Borane sind leichter darstellbar und besser handhabbar als Stannane
2. Größere Vielseitigkeit
3. Borane sind ungiftig, Stannane oftmals sehr giftig

Nachteil:

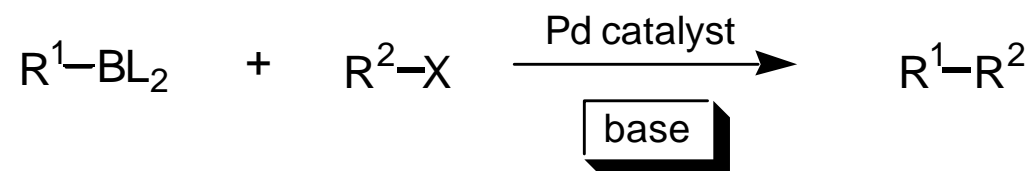
Base ist notwendig

Katalysezyklus



Suzuki Coupling Reaction

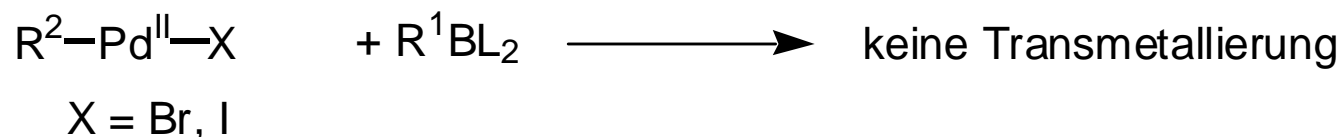
Mechanismus: Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.



Schrittweise Analyse des Mechanismus:

1. Oxidative Addition und reduktive Eliminierung sind identisch wie in der Stille Reaktion
2. Transmetallierung ist unterschiedlich

normalerweise hat Pd ein Halogenid koordiniert --> Base wird benötigt

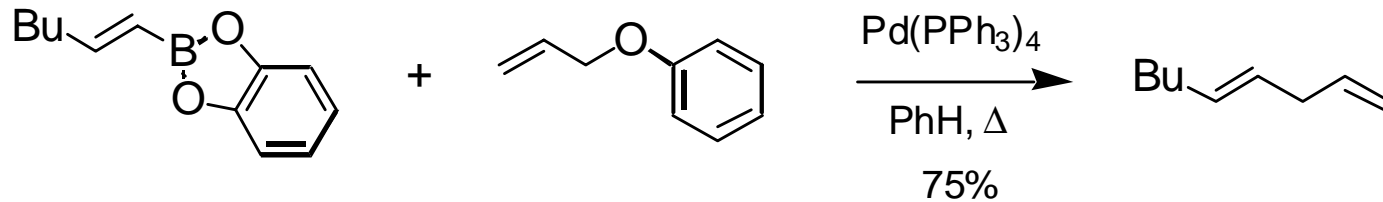


Nu = bases like KOH (aq), K₂CO₃/MeOH, TIOEt

Suzuki Kupplung

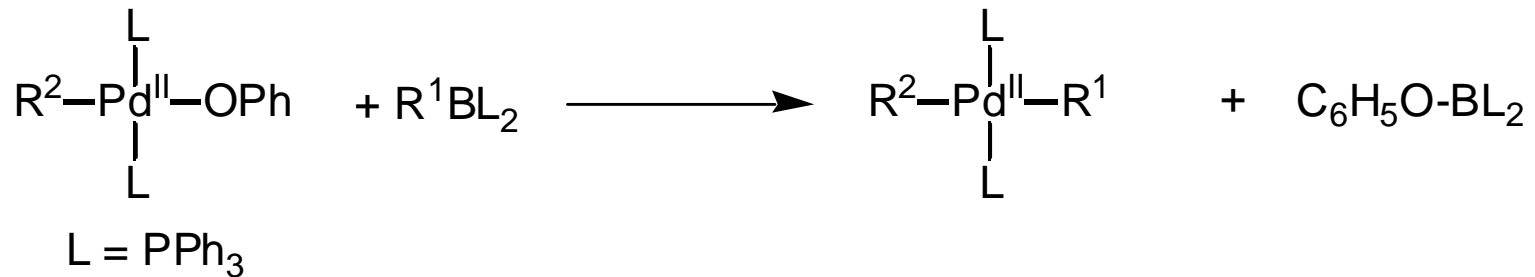
2. Transmetallierung

wenn OR^- in der Reaktion entsteht, muß keine Base zugesetzt werden

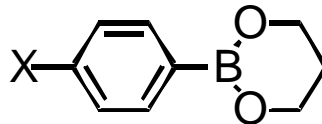


A. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 972

offensichtlich:



Kinetiken mit



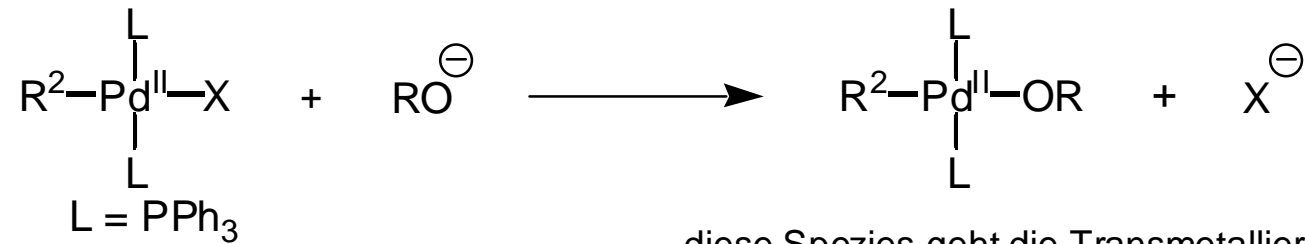
lassen vermuten, daß PhO das Boran angreift

X = Eelektronenziehend und Schiebend

Suzuki Kupplung

2. Transmetallierung

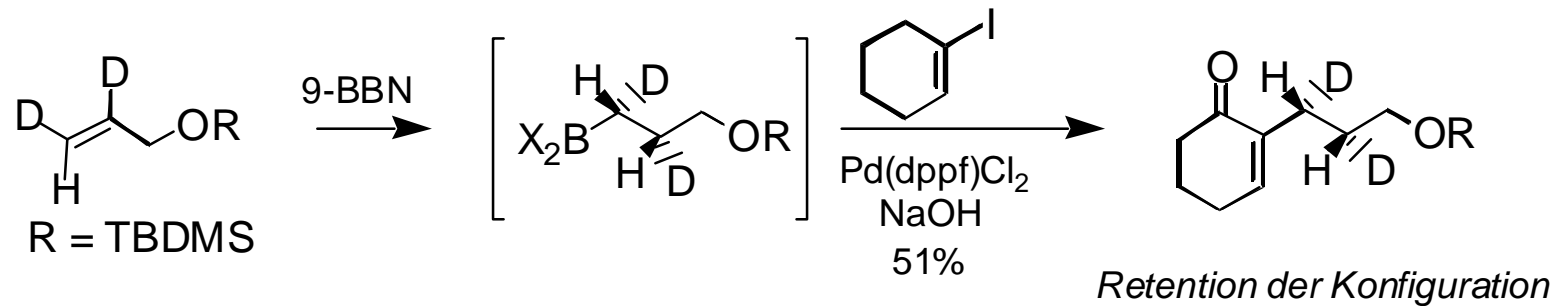
Alkoxid erzeugt Pd-OR *in situ*



diese Spezies geht die Transmetallierung ein

Neue mechanistische Daten:

Transmetallierung verläuft unter Retention an der Alkylkomponente



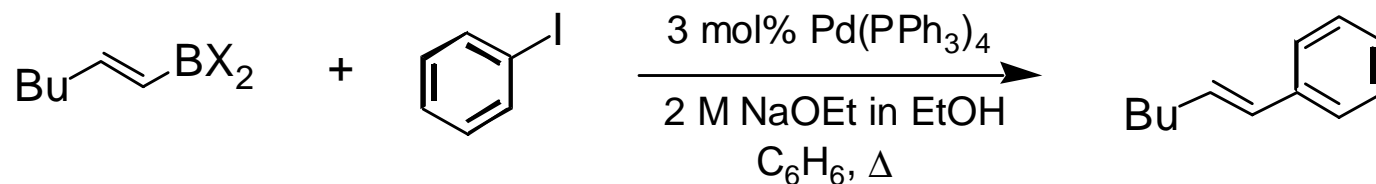
B. H. Ridgway, K. A. Woerpel, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 458.

K. Matos, J. A. Soderquist *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 461.

Anwendungen der Suzuki Kupplung

1. Alkenyl Bor Verbindungen

Boronate sind besser als Alkylborbverbindungen



BX ₂	Ausbeute	E:Z
$\text{B} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_2$	58	94 : 6
B(<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₂	49	83 : 17
B(<i>Oi</i> -Pr) ₂	98	>97 : 3

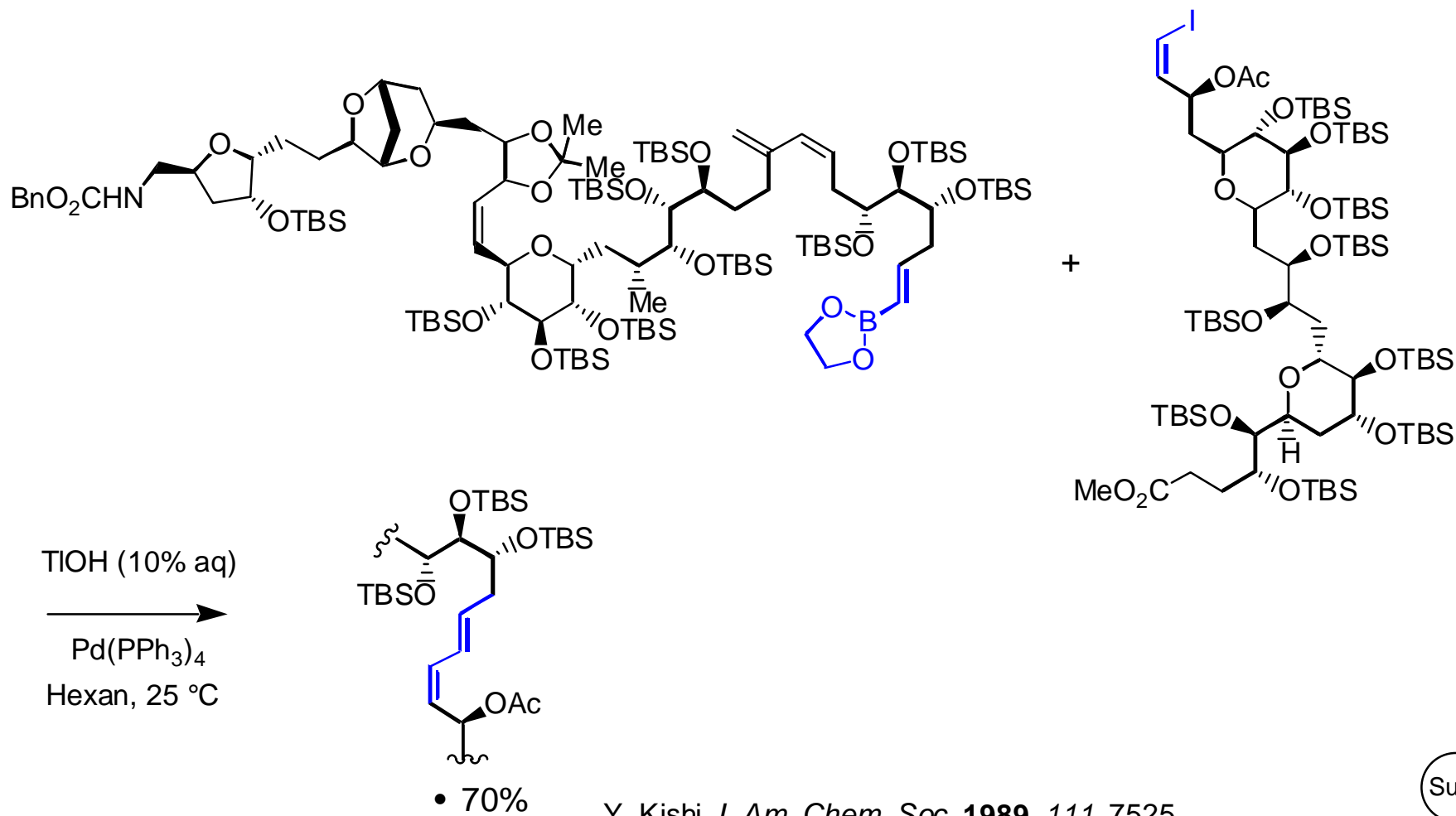
Die Ausbeuten sind niedrig mit Alkylboranen, da Protodeborierung durch NaOEt auftritt!

■ Geschwindigkeiten der Protodeborierung: 9-BBN > B(*c*-C₆H₁₁)₂ > B(OR)₂

Anwendungen der Suzuki Kupplung

1. Alkenylborverbindungen

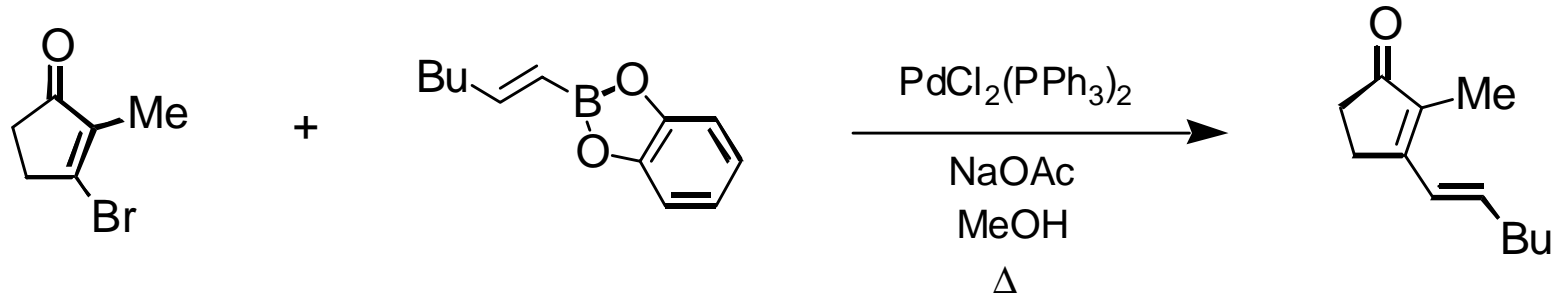
TIOH als Base oftmals überlegen



Y. Kishi *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7525

Anwendungen der Suzuki Kupplung

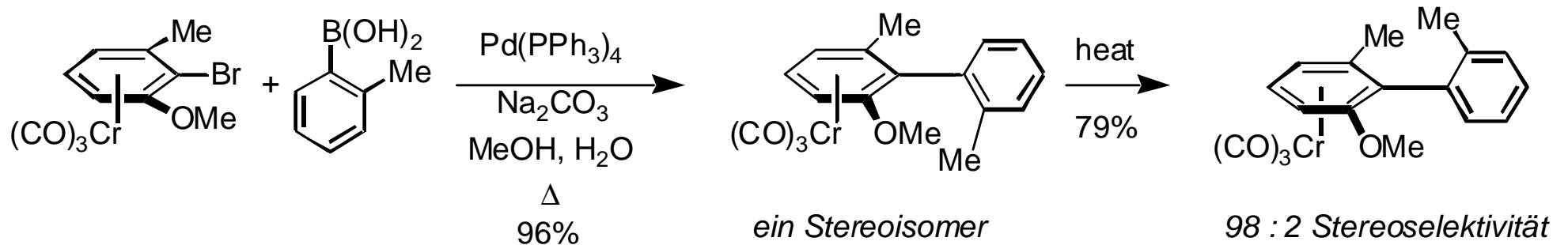
2. β -Halocarbonylverbindungen



A. Suzuki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 3471

3. Arylborverbindungen

sterische Hinderung kann problematisch sein,
jedoch können auch in solchen Fällen gute Ergebnisse erzielt werden



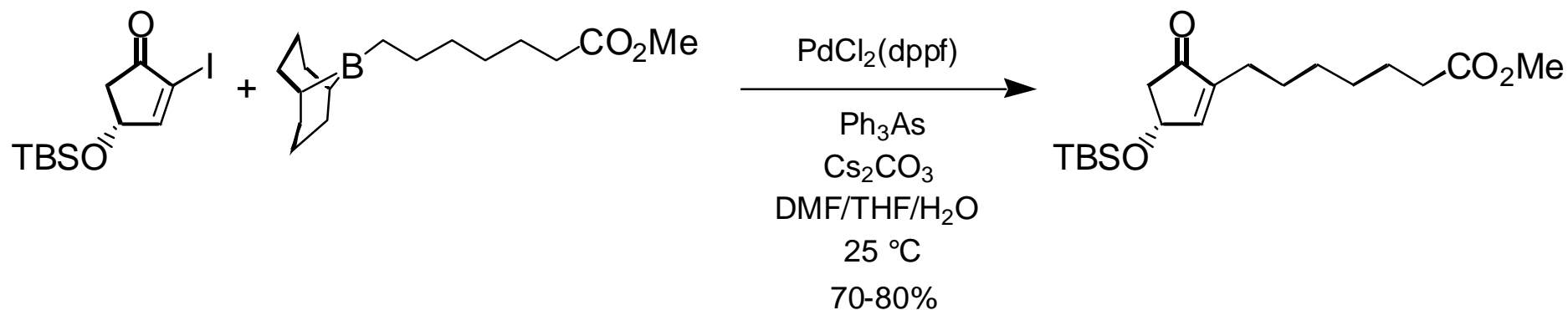
M. Uemura *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1375.

Anwendungen der Suzuki Kupplung

4. Primäre Alkylborane

$\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ in THF oder DMF ist optimal

auch $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ kann eingesetzt werden, Lösungsmittel müssen dann aber C_6H_6 oder Dioxan sein



Johnson, C. R.; Braun, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11014.

5. Triflate

Review über $\text{sp}^2\text{-OTf}$ = Ritter, K. *Synthesis* **1993**, 735.

Reaktivität: $\text{I} > \text{Br} > \text{OTf}$

Anwendungen der Suzuki Kupplung

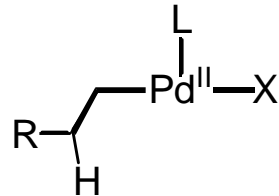
6. sp^3 - sp^3 Kupplung

problematisch

1. Oxidative Addition an primäre Alkylhalogenide ist sehr langsam; SET-Mechanismus

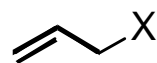


2. Wenn die Transmetallierung langsam ist, treten reduktive Eliminierungen als Nebenreaktion auf



β -hydrid Eliminierung möglich

7. Allylische Elektrophile

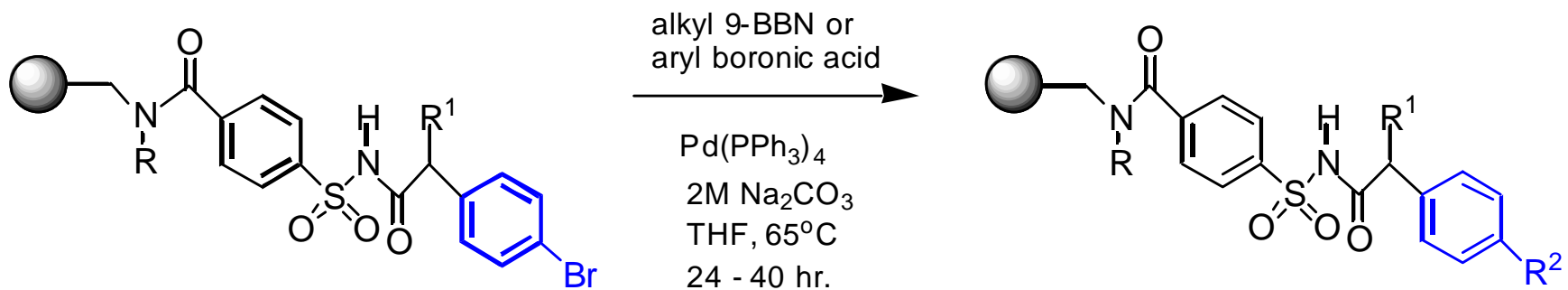


X = Cl, Br --> Base ist notwendig

X = OPh, OCOEt --> keine Base notwendig

Anwendungen der Suzuki Kupplung

Festphasensynthese

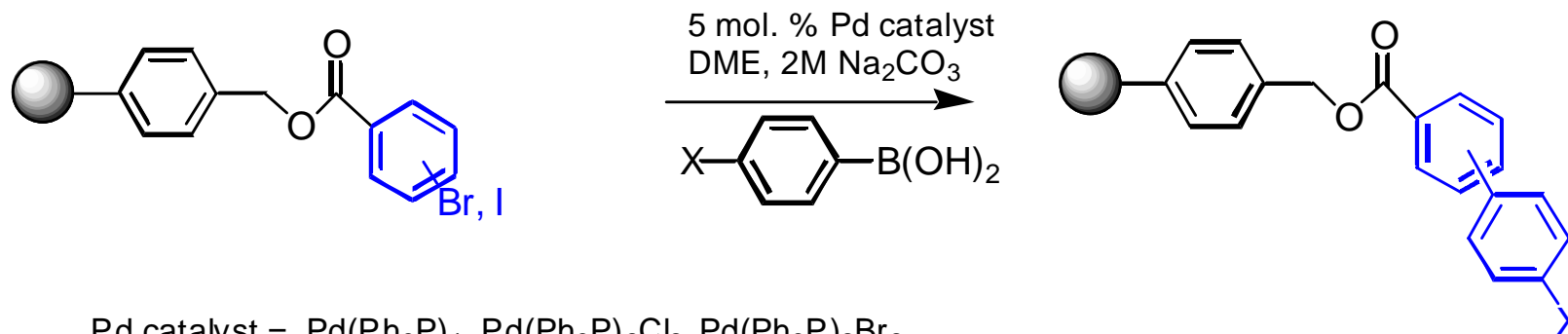


$\text{R}^1 = \text{H, Me, Bn, Et, iPr}$

$\text{R}^2 = (\text{Me})_2\text{CHCH}_2, \text{Ph, 4-MeOPh, 2,4-Cl}_2\text{Ph}$

87 - 100%

J.A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11171.



Pd catalyst = $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4, \text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2, \text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Br}_2$

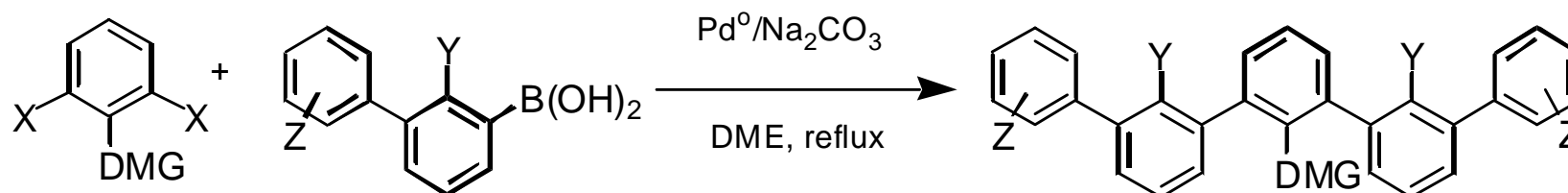
X = OMe, H, Me, F

82 - 95%

W. Friesen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9177.

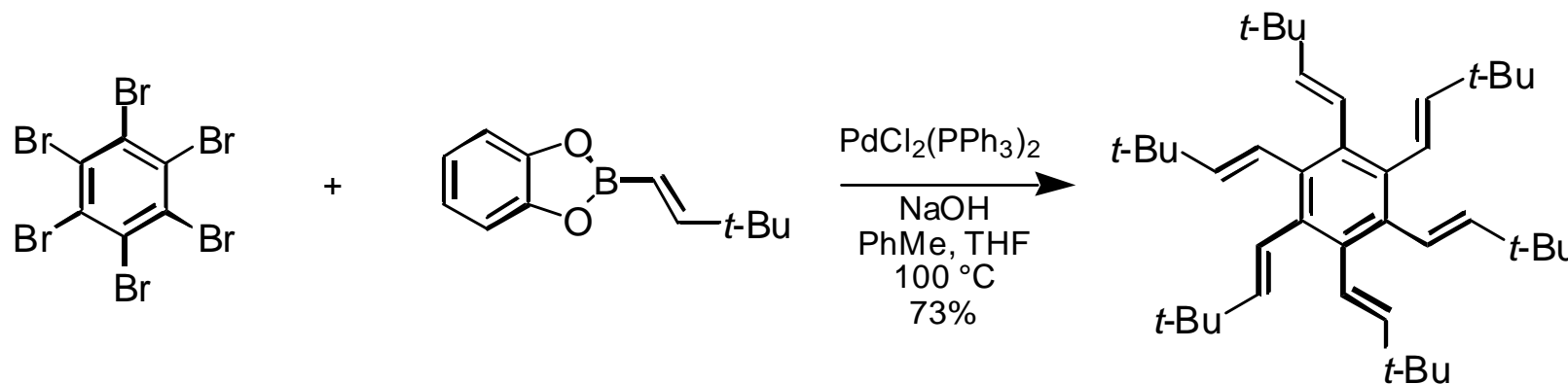
Anwendungen der Suzuki Kupplung

Mehrfachkupplungen



69 - 90%

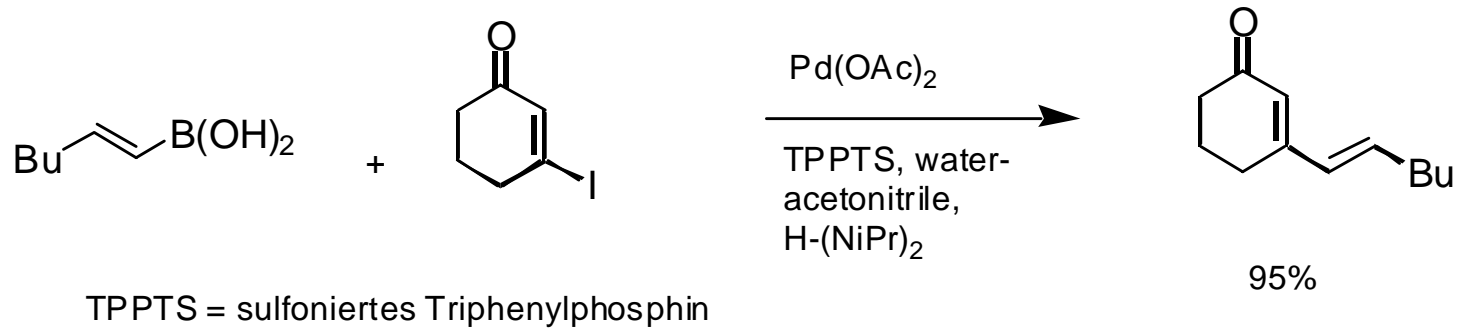
V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2773.



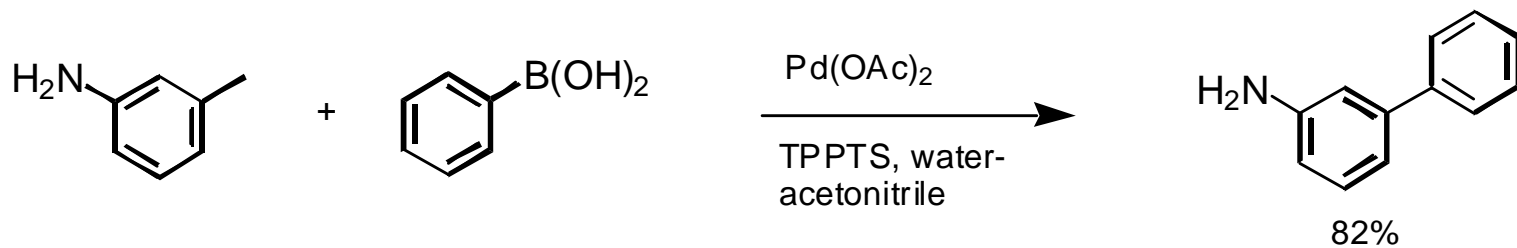
A. de Meijere *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1289.

Anwendungen der Suzuki Kupplung

Reaktionen in wässrigen Medien

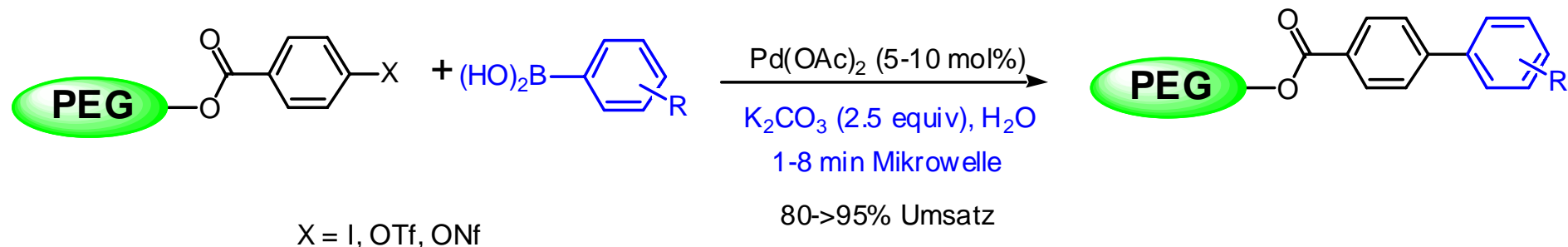


J.P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 35, 1443.

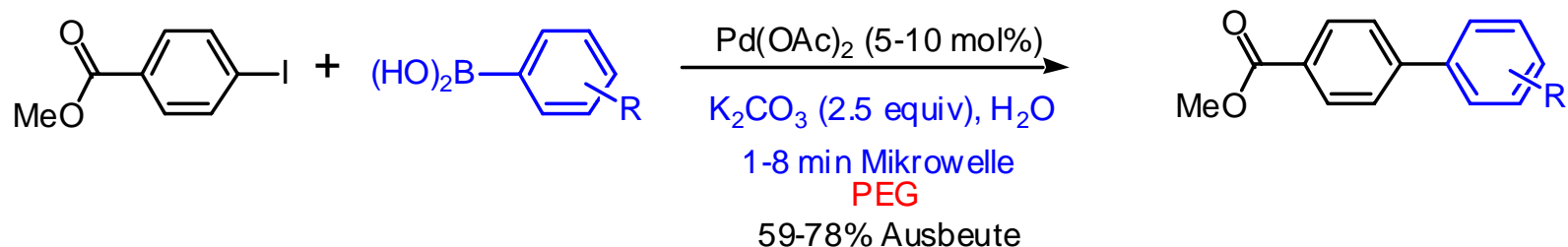


J.P. Genet, *Synlett.* **1992**, 715.

PEG, H₂O und Mikrowellen in der Suzuki Reaktion

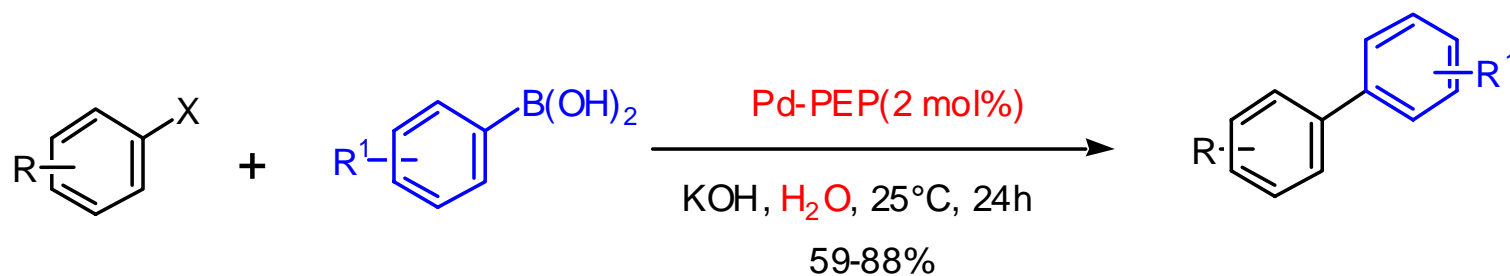


PEG-Anbindung zur Lösungsvermittlung in Wasser

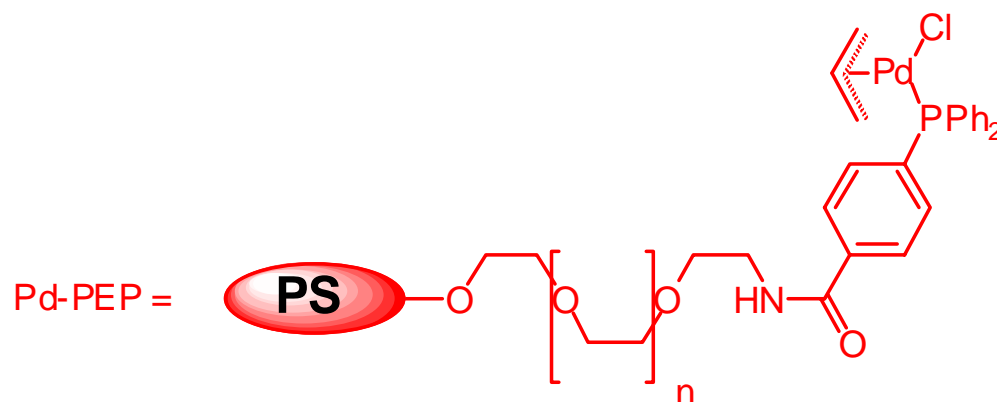


PEG als Phasentransferkatalysator

Polymer-gebundene Katalysatoren in Wasser

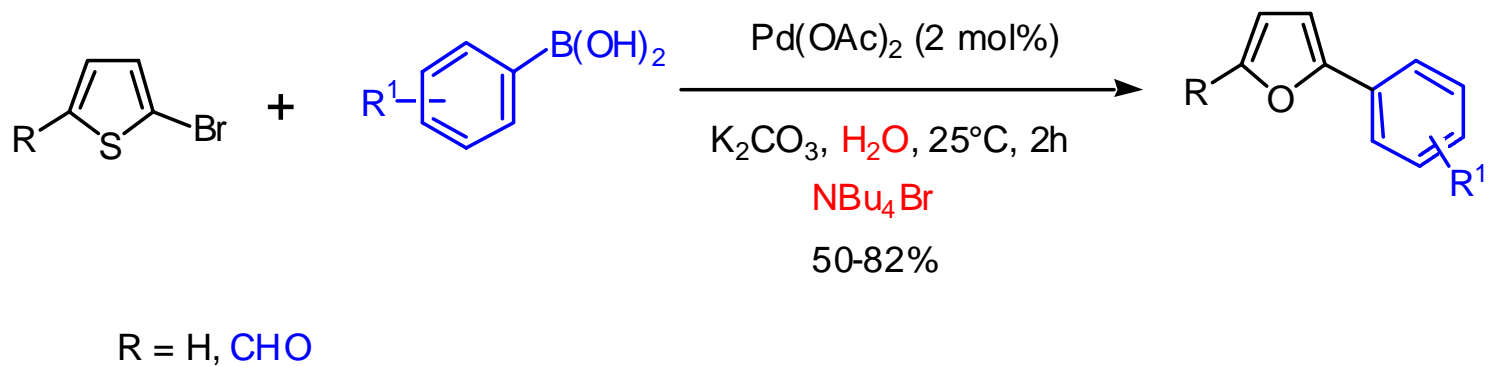
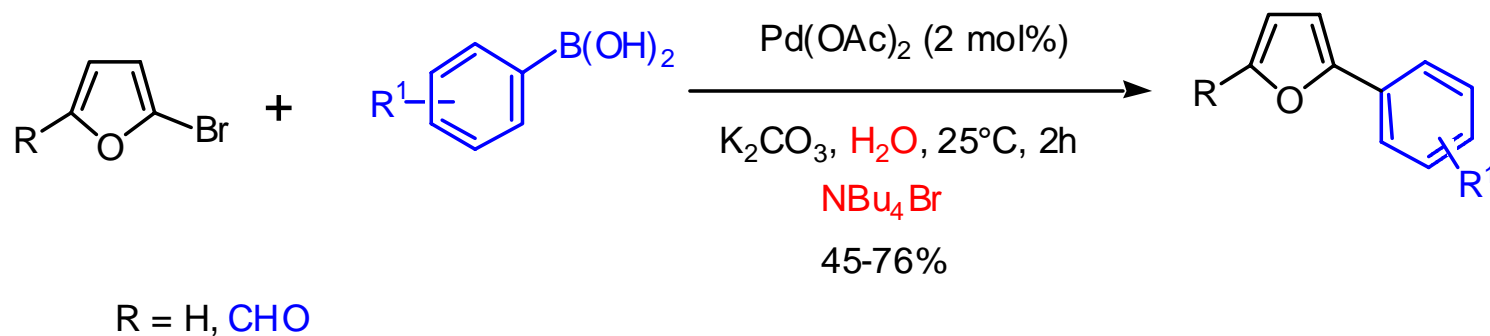


X = Br, I



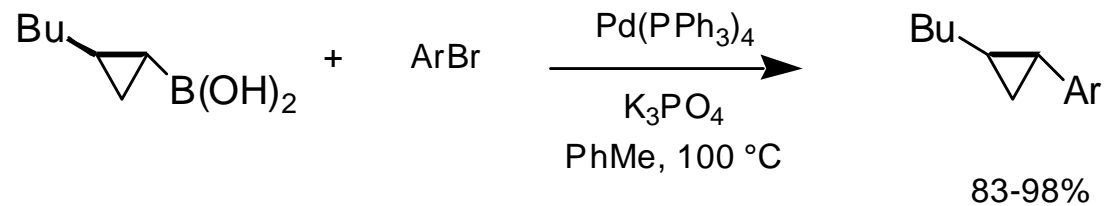
Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3384

NBu₄Br in der Suzuki Reaktion

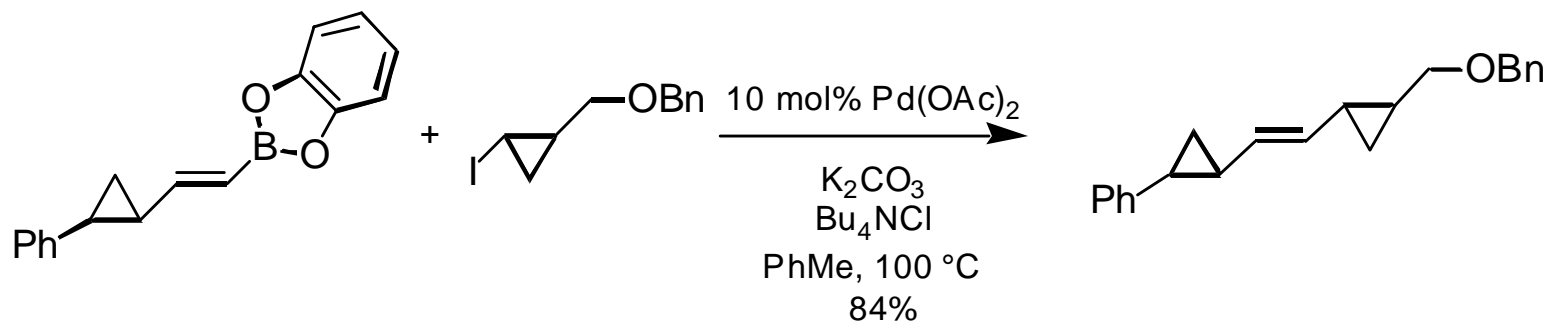


Anwendungen der Suzuki Kupplung

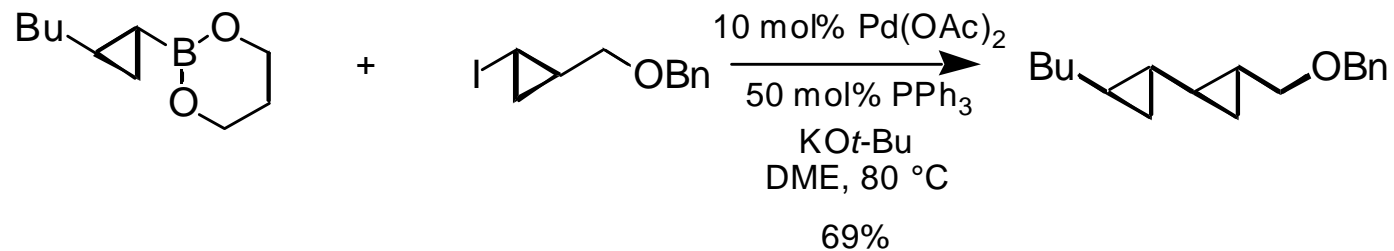
Cyclopropane



M.-Z. Deng *J. Chem. Soc., Perkin I* **1996**, 2663.



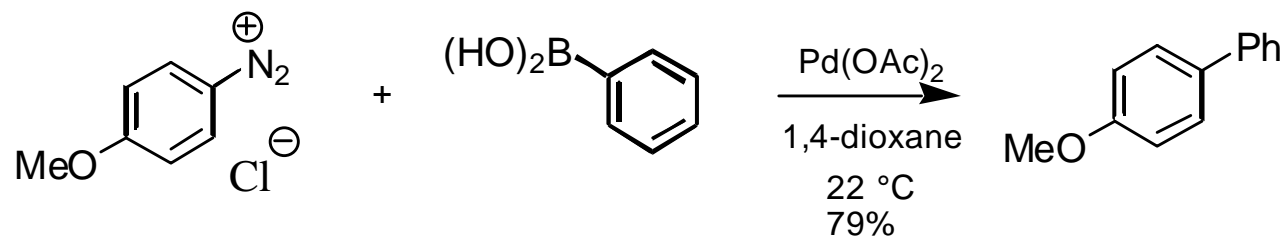
A. Charette *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8718.



A. B. Charette *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2809.

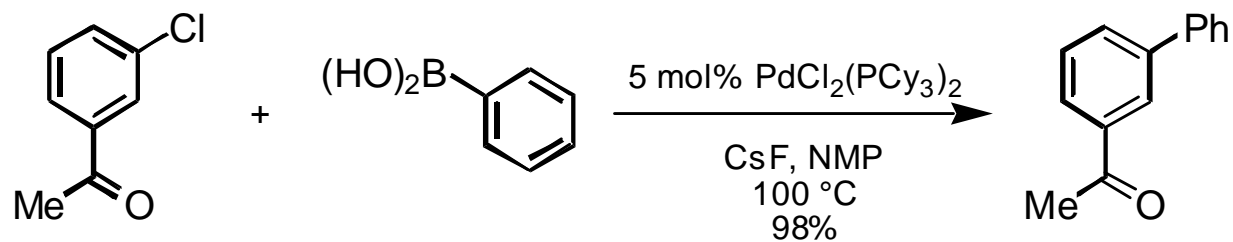
Anwendungen der Suzuki Kupplung

Diazoniumsalze



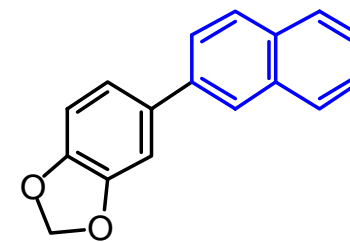
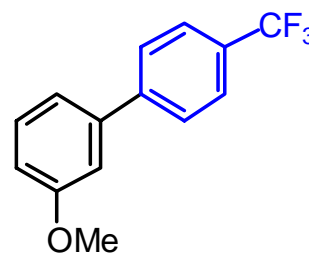
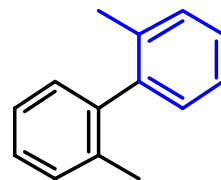
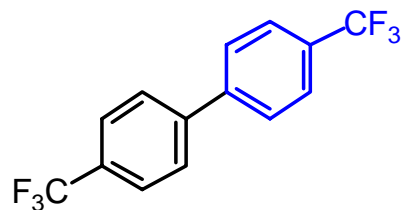
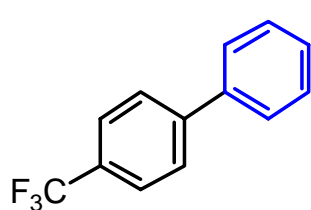
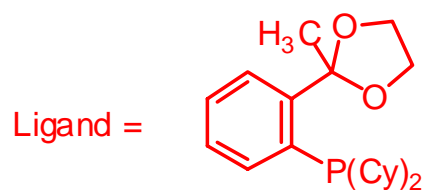
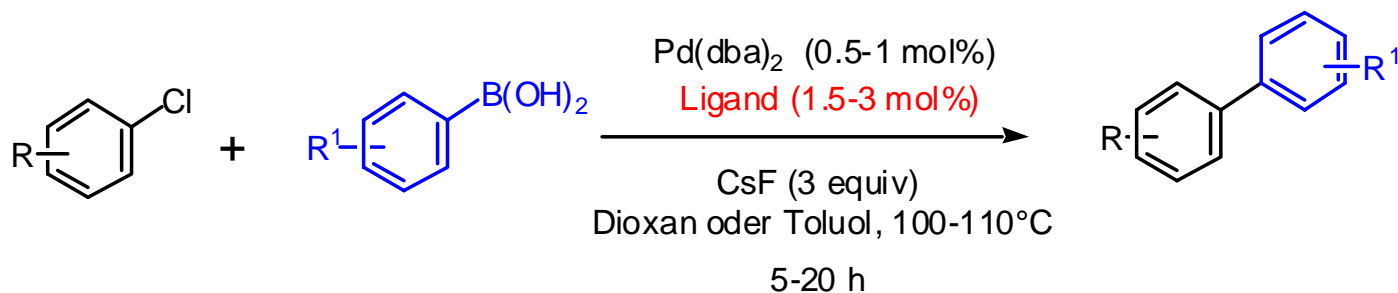
J.-P. Genêt *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 1095.

Chloraromaten

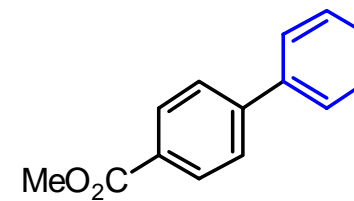
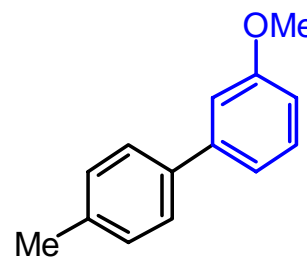
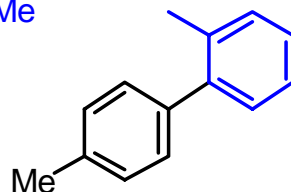
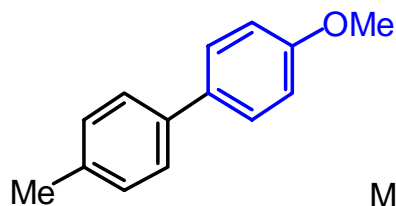
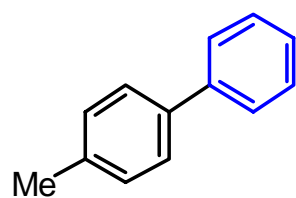
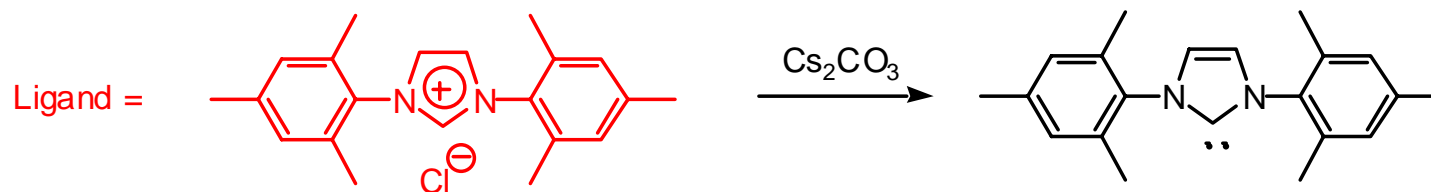
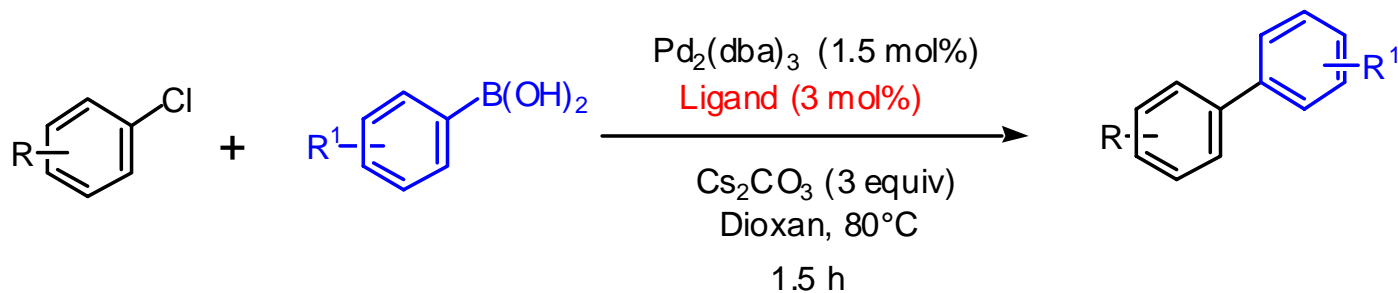


W. Shen *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5575.

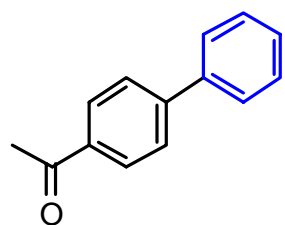
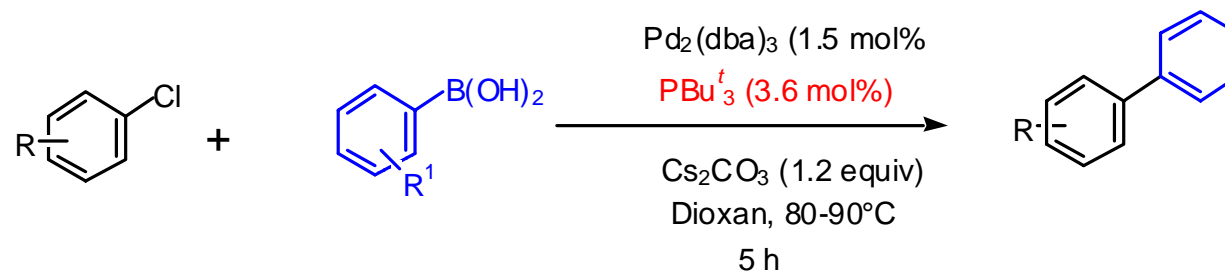
PO-Liganden in der Suzuki Kupplung



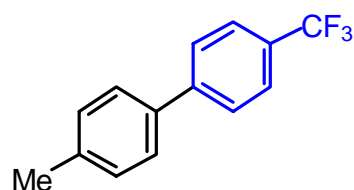
Carbenliganden in der Suzuki Reaktion



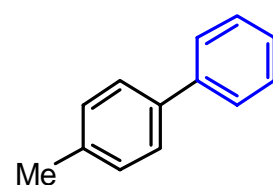
$PtBu_3$ in der Suzuki Reaktion



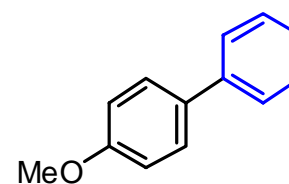
91%



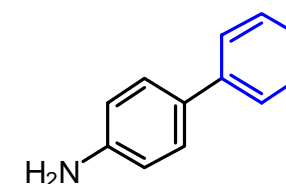
86%



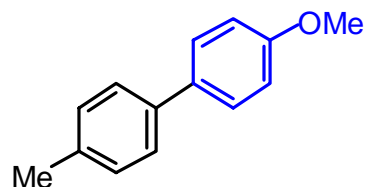
87%



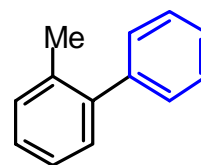
89%



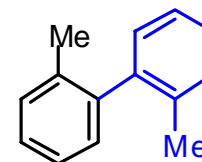
92%



82%

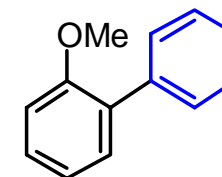
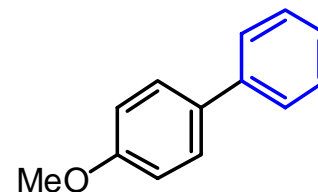
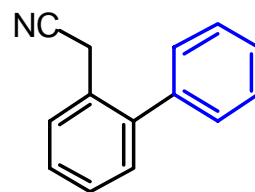
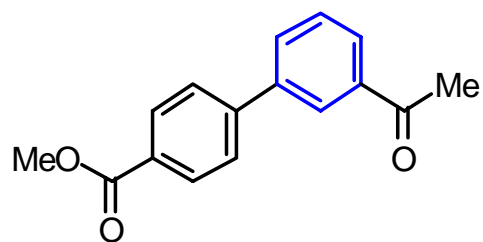
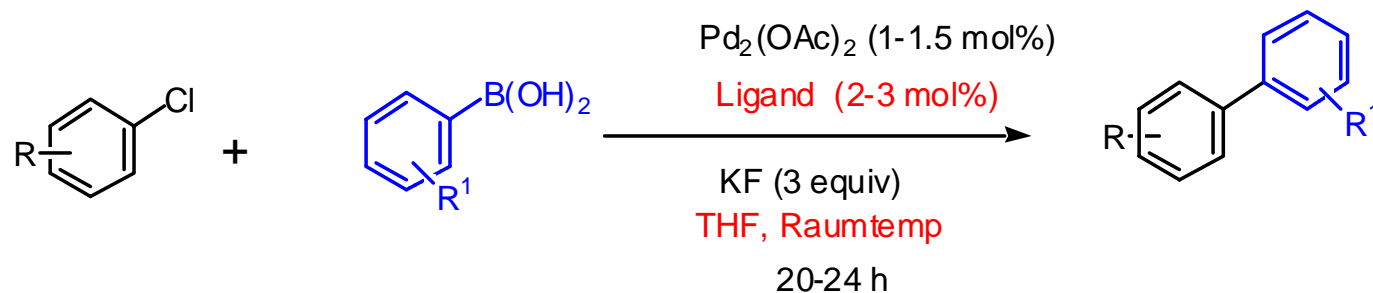


90%

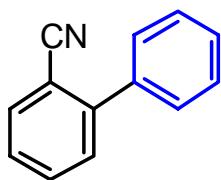
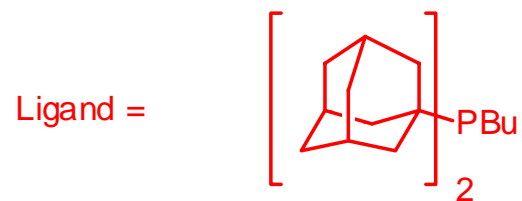
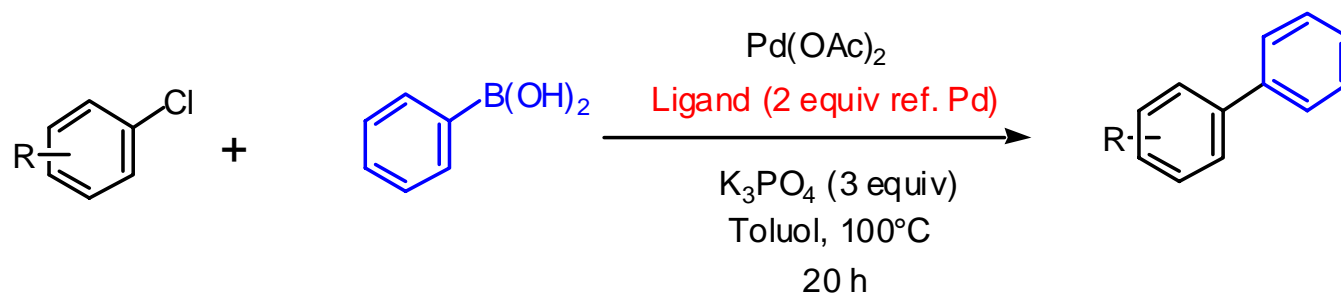


87%

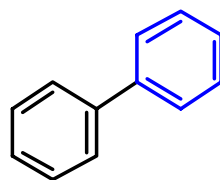
Sterisch gehinderte Phosphine in der Suzuki Reaktion



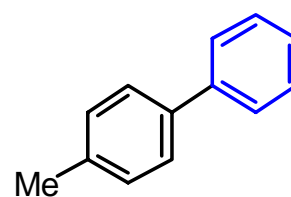
Sterisch gehinderte Phosphine in der Suzuki Reaktion



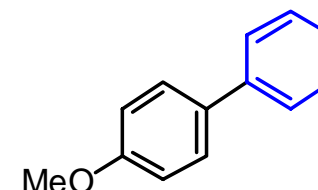
20000 TON
69000 TON (Pd/Lig 1:4)



16000 TON

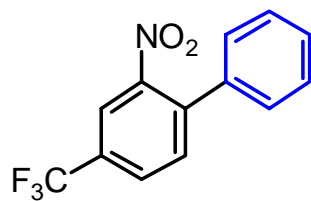
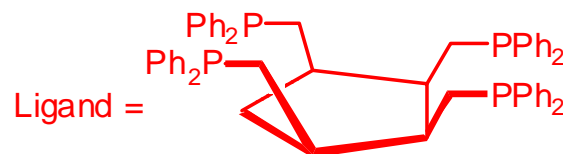
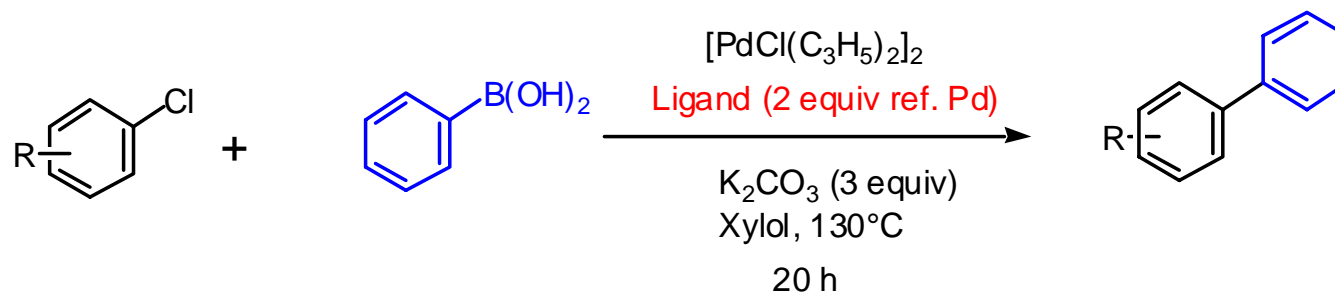


17400 TON

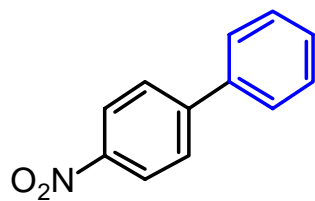


12800 TON

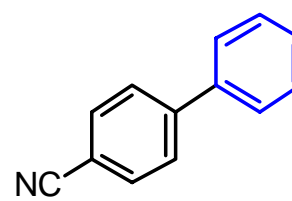
Tetraphosphine in der Suzuki Reaktion



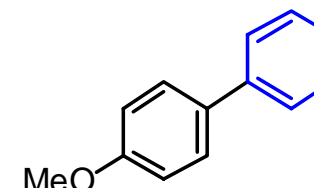
68000000 TON



24000 TON



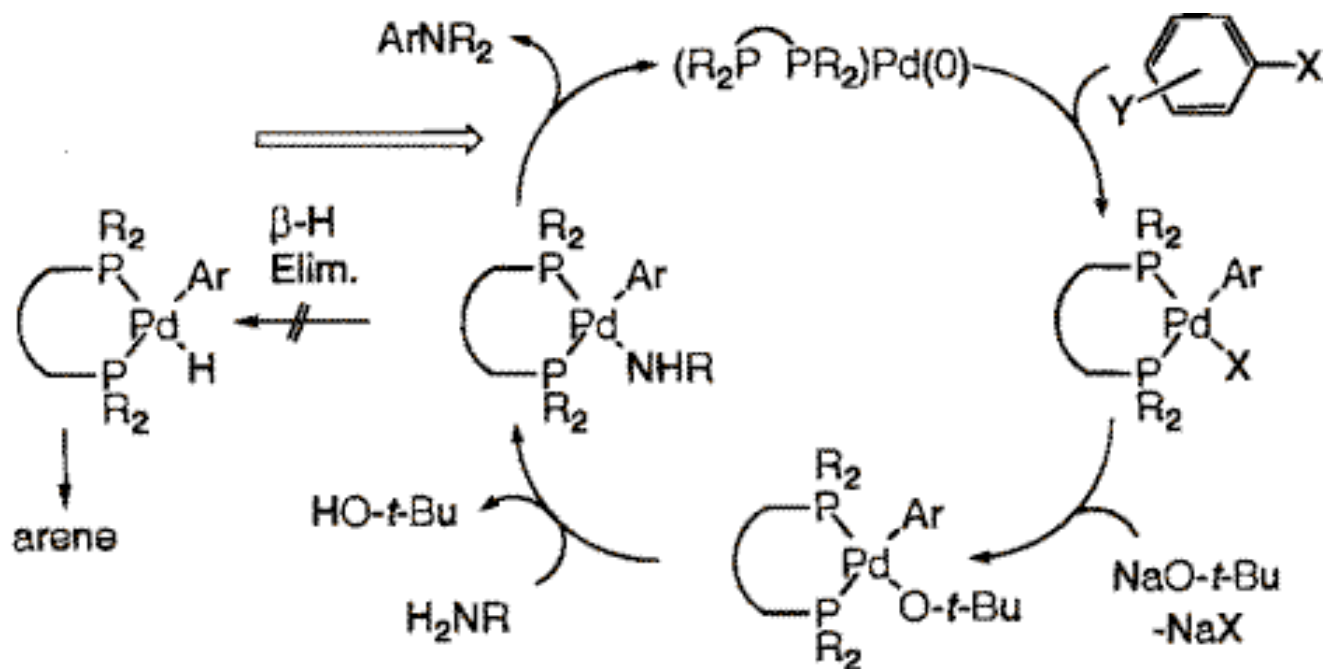
13000 TON



20 TON

Aminierungen

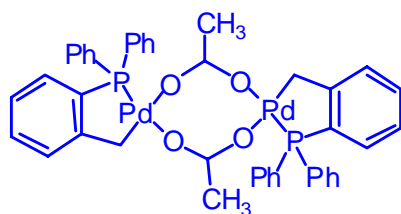
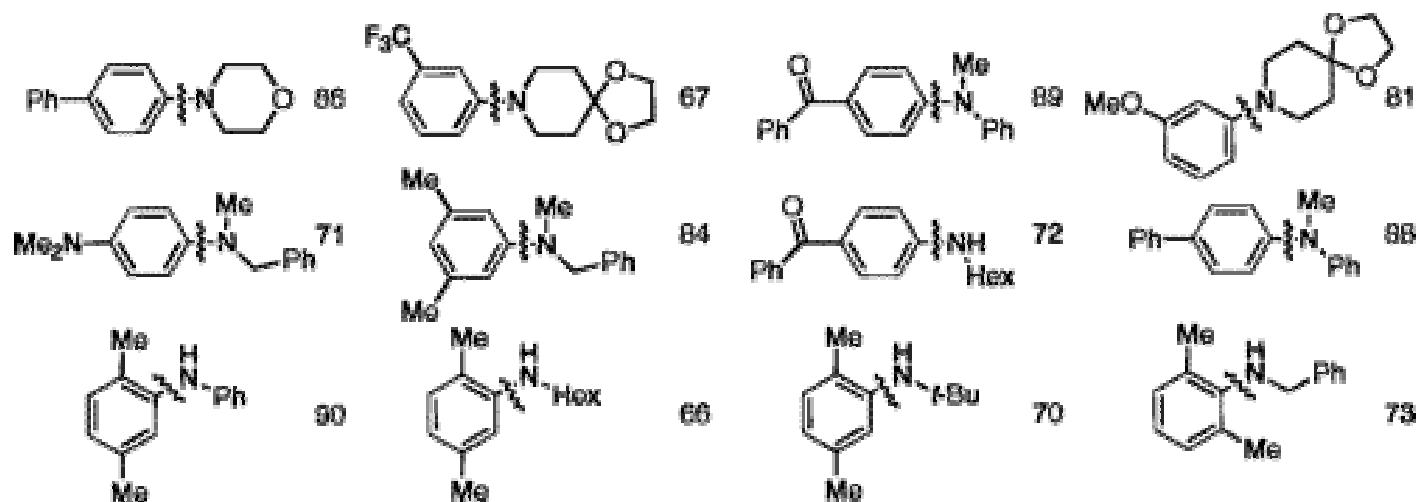
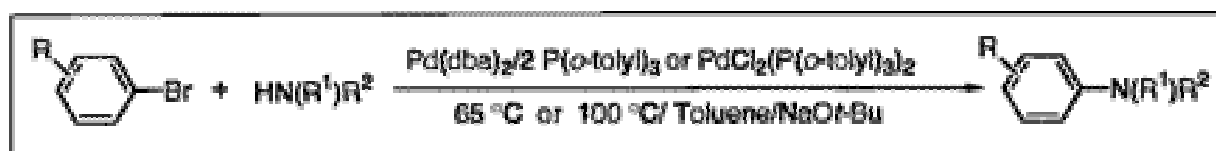
Palladium-katalysierte Aminierungen



S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805

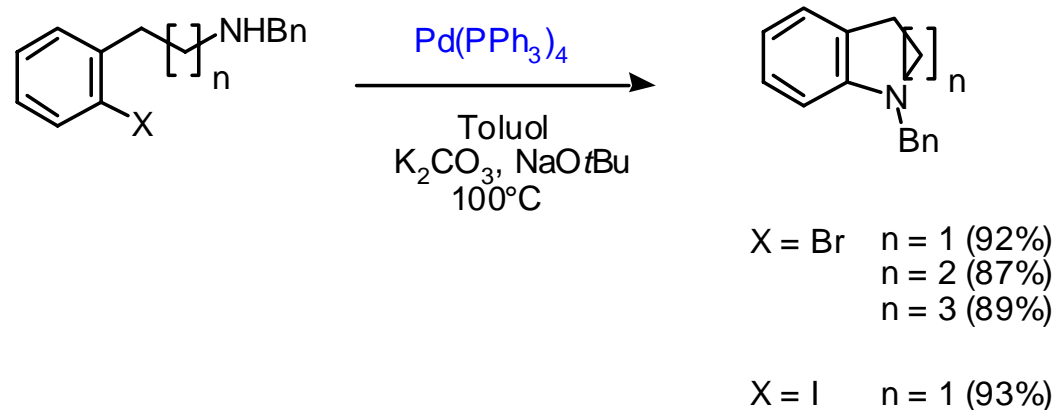
J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852

Pd-Aminierungen / P(*o*-tolyl)₃



Primäre Amine als Kupplungspartner geeignet für EWG- und *ortho*-substituierte Substrate

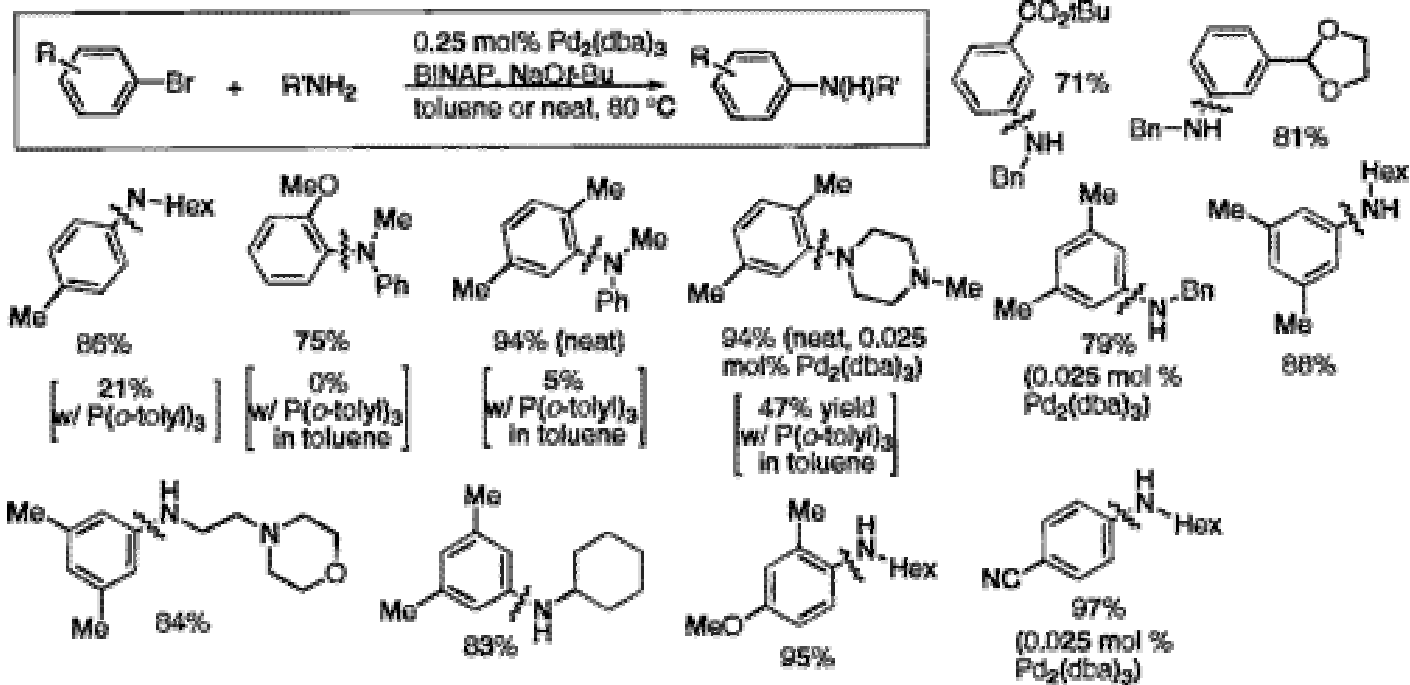
Intramolekulare Pd-Aminierungen / $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ist ein effektiver Katalysator im Gegensatz zur intermolekularen Variante

S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805

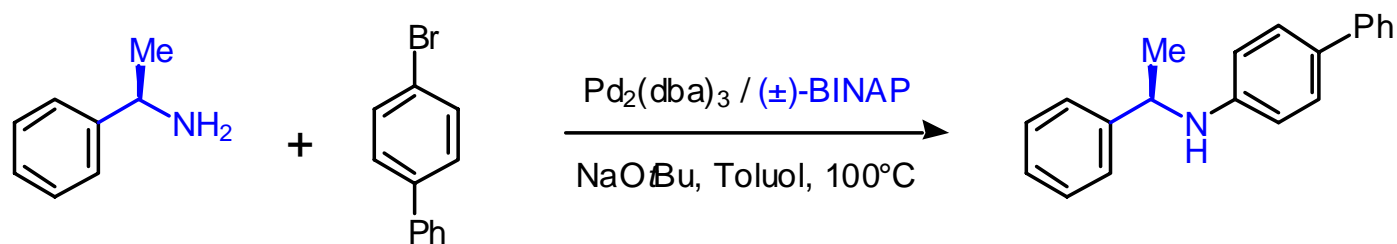
Pd-Aminierungen / BINAP



(±)-BINAP vor allem bei primären Aminen P(o-tolyl)₃ überlegen

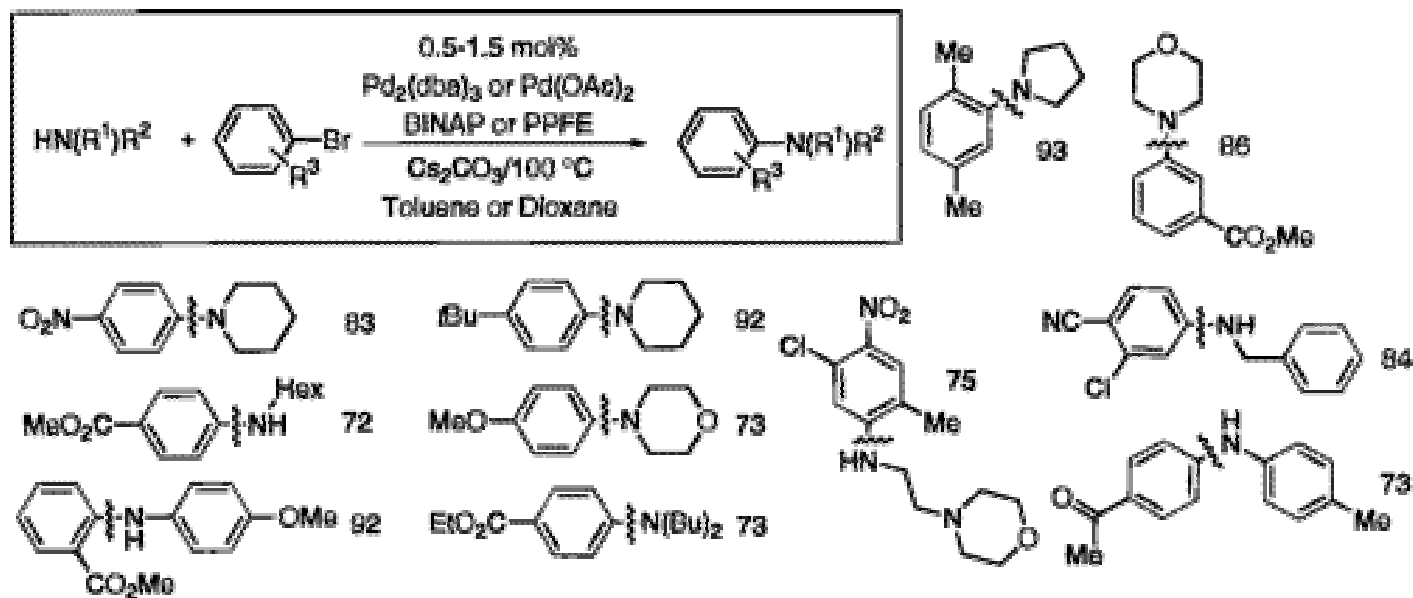
S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805

Pd-Aminierungen / BINAP



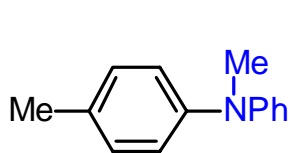
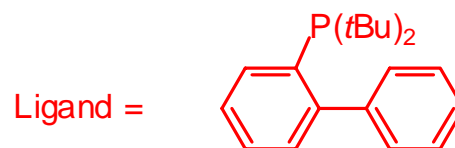
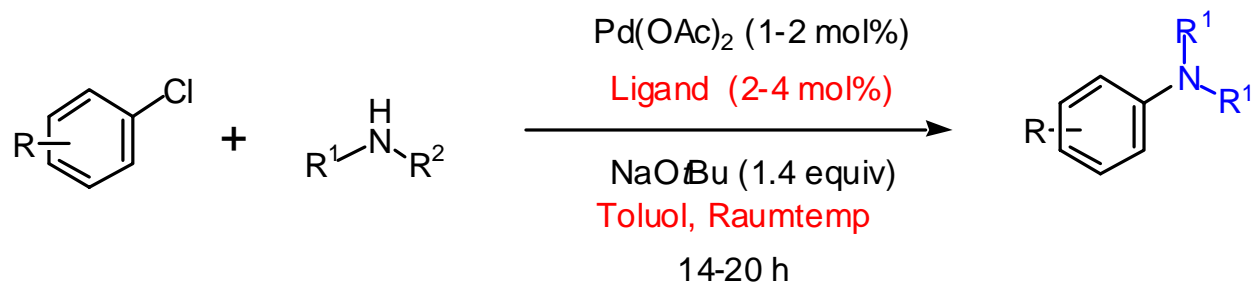
Racemisierung mit $P(o\text{-tolyl})_3$

Pd-Aminierungen / Triflate

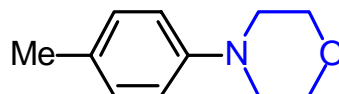


Cs_2CO_3 als Base entscheidend für die Kupplung von Triflaten

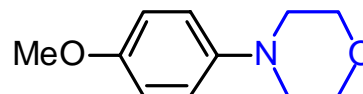
Pd-Aminierungen / Chloraromaten



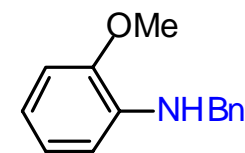
98%



94%



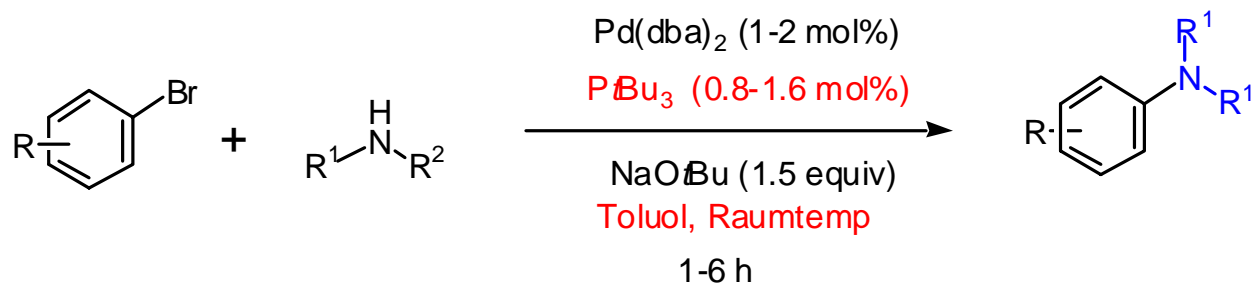
90%



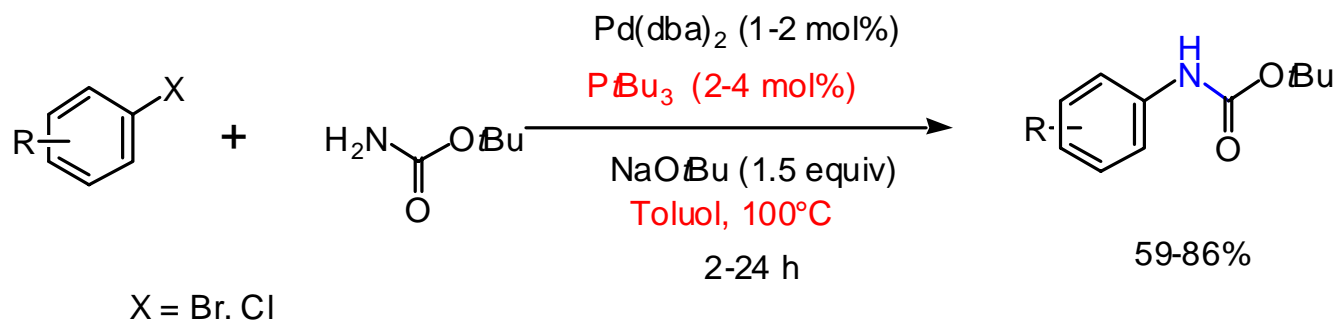
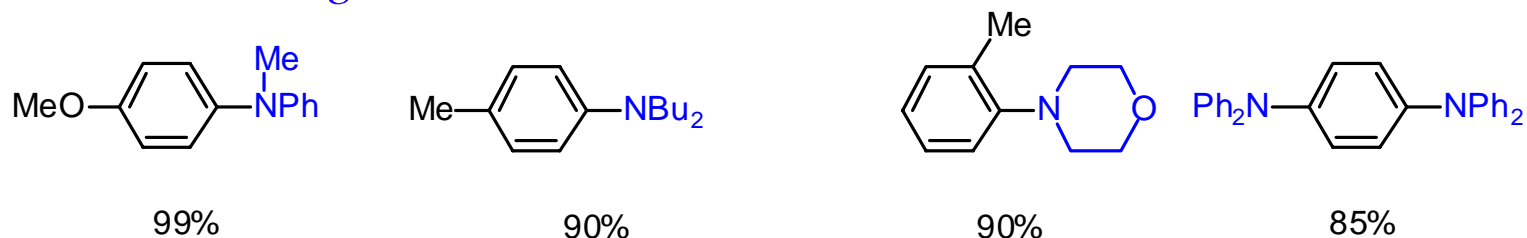
99%

S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, 38, 2413

Pd-Aminierungen / $PtBu_3$



Chloraromaten reagieren bei 60-70°C

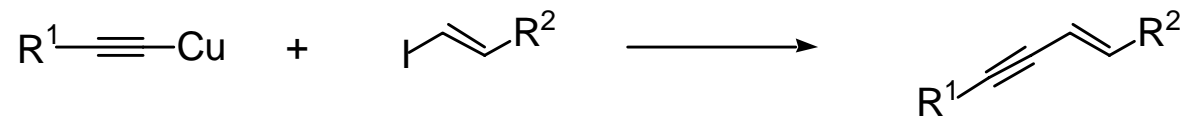


Alkinkupplungen

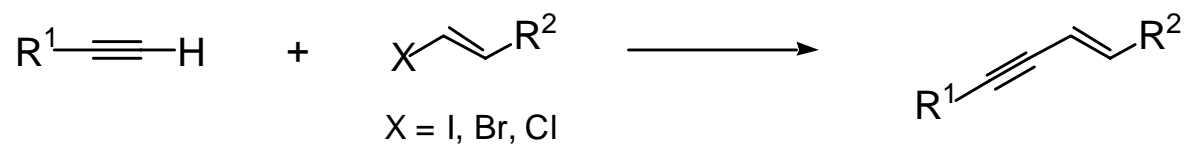
Palladium-katalysierte Alkinkupplungen

Review: R. Rossi *Org. Prep. Proc. Intl.* **1995**, 27, 127.

A. Castro-Stevens Kupplung



B. The Sonogashira-Hagihara Kupplung

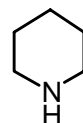


PdCl₂(PPh₃)₂ (2 mol%)

CuI oder CuOAc (1 mol%)

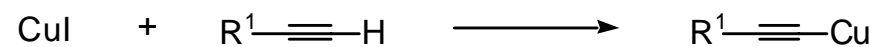
Amin = Et₂NH, Et₃N oder

25 °C



Lösungsmittel (wichtig!): Amin, THF(!)

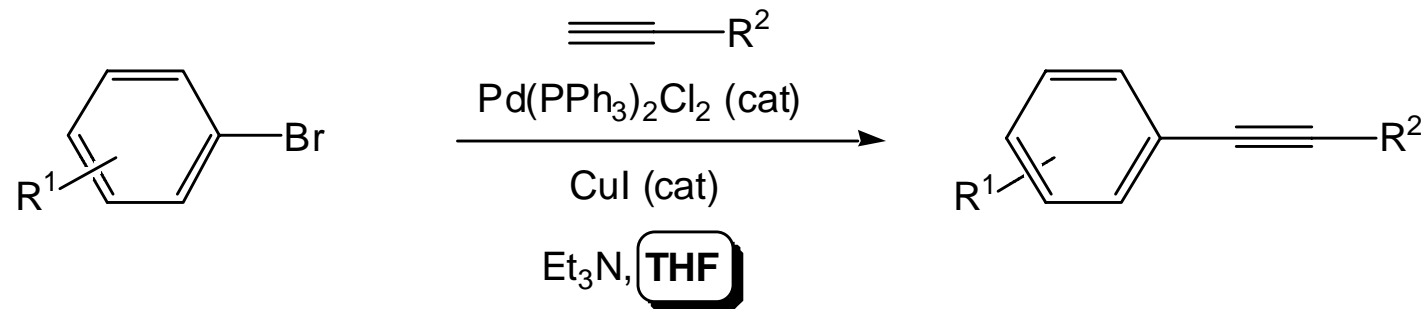
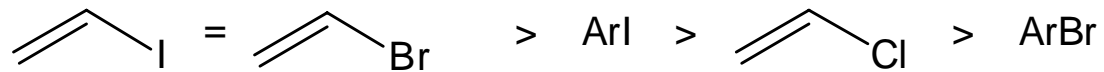
Mechanismus: ähnlich wie Suzuki und Stille, aber mit Organokupferverbindung



Diese Species wird transmetalliert

Sonogashira-Hagihara Kupplung

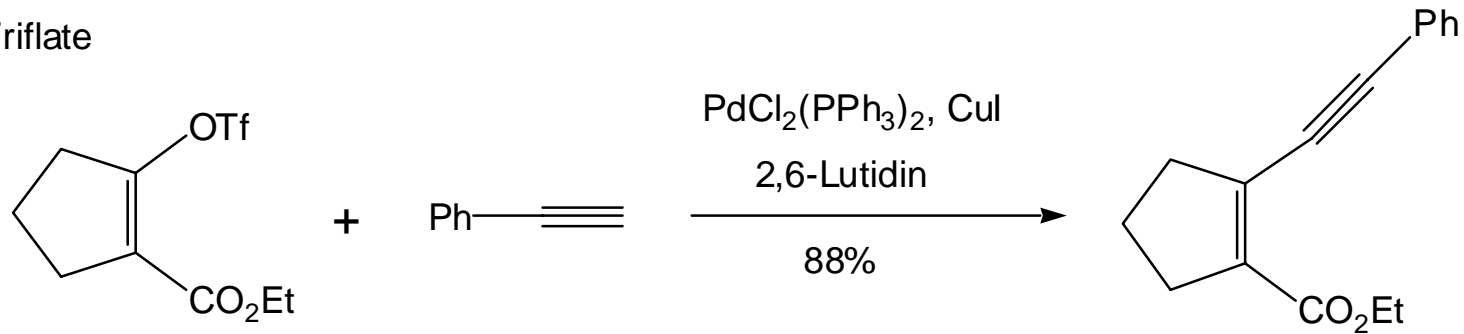
1. Reaktivität der Halogenkomponente



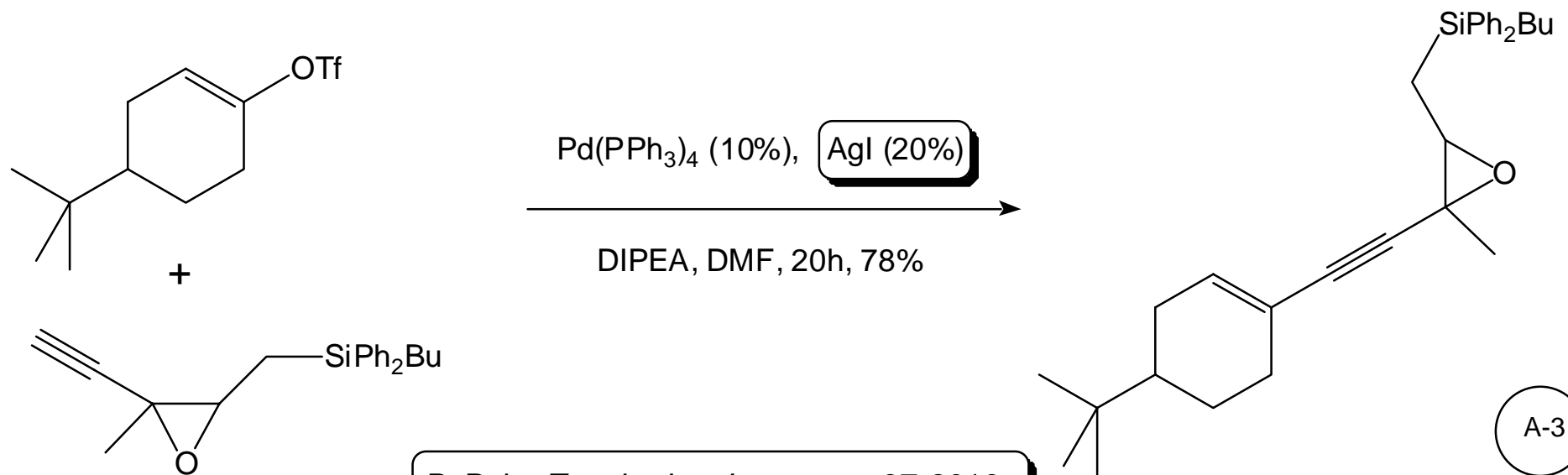
R ¹	R ²	Methode*	Bedingungen	Ausbeute [%]
4-CHO	Me ₃ Si	A	25°C / 1h	99
4-COMe	Me ₃ Si	A	25°C / 1h	92
2-CO ₂ Me	Me ₃ Si	B	25°C / 16h	88
3-CO ₂ Me	Me ₃ Si	B	25°C / 16h	87
4-CO ₂ Me	Me ₃ Si	B	25°C / 16h	88
4-COMe	n-Bu	B	25°C / 16h	91
4-COMe	Ph	B	25°C / 16h	87
4-CHO	Ph	B	25°C / 16h	82

Sonogashira-Hagihara Kupplung

2. Triflate



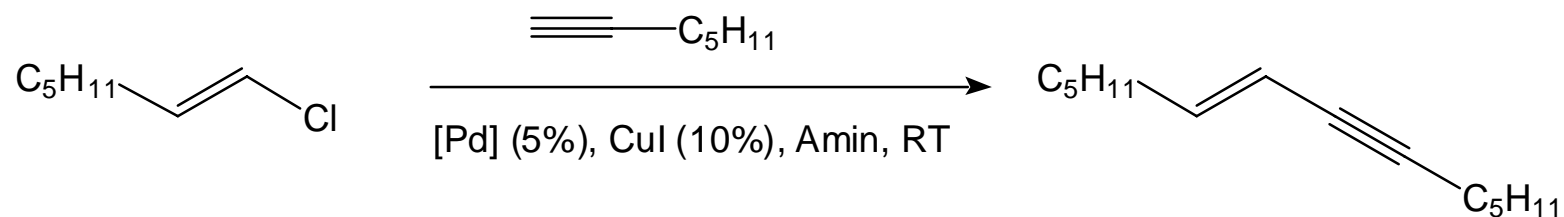
I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 605



P. Pale, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2019

Sonogashira-Hagihara Kupplung

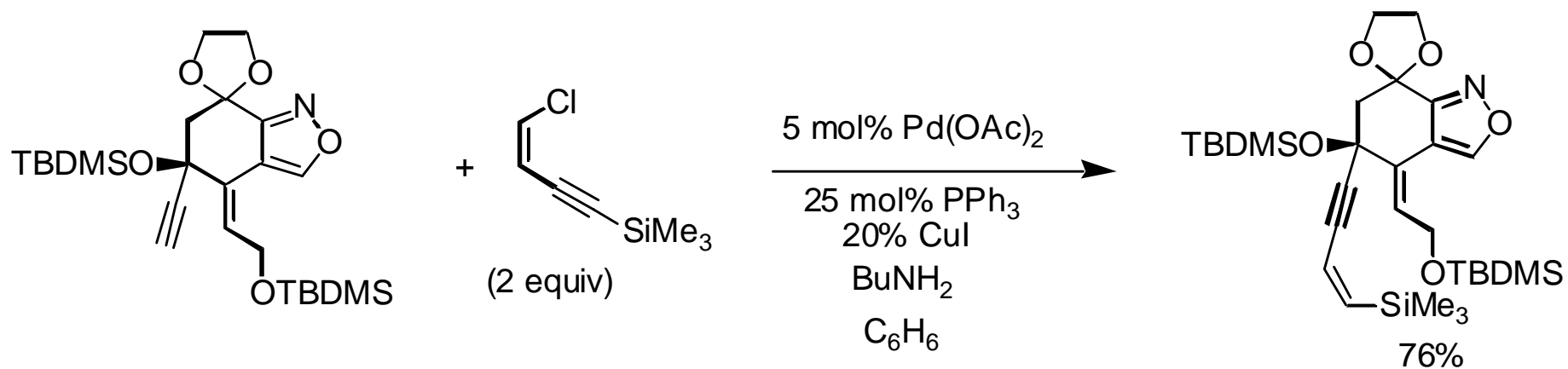
4. Reaktivität Katalysator / Amin



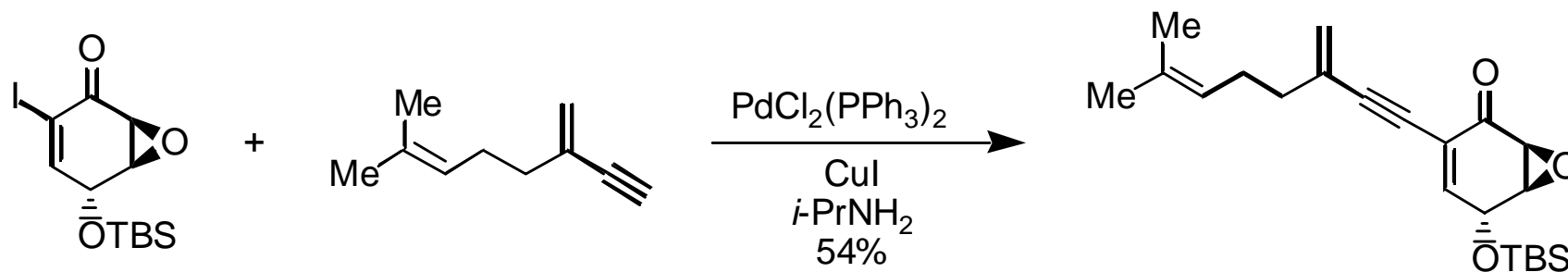
[Pd]	Amin	Zeit [h]	Ausbeute [%]
$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$	Piperidin	0.5	93
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	Piperidin	20	93
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Piperidin	16	11
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	<i>n</i> -PrNH ₂	60	62

M. Alami, G. Linstumelle, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6109

Palladium-katalysierte Akinkupplungen



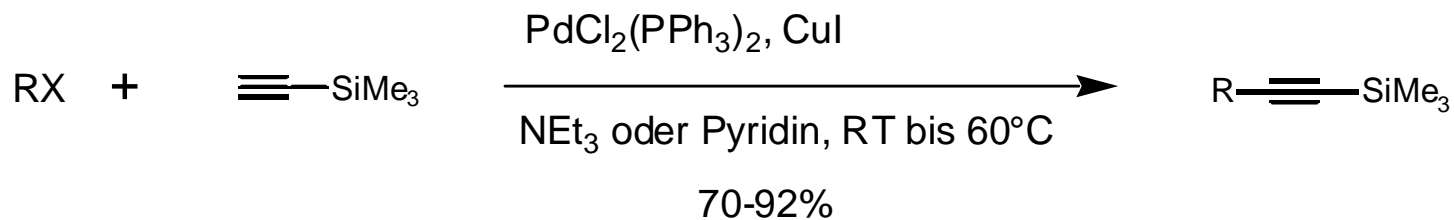
K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7612.



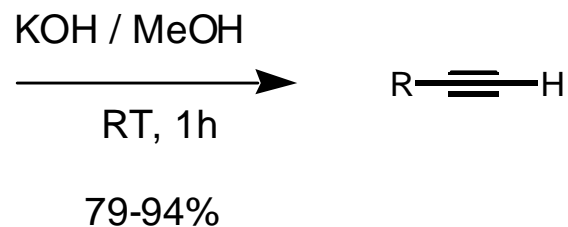
C. R. Johnson *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1582.

Palladium-katalysierte Akinkupplungen

terminale Acetylene



R = Aryl, Alkenyl



[auch Fluorid möglich]

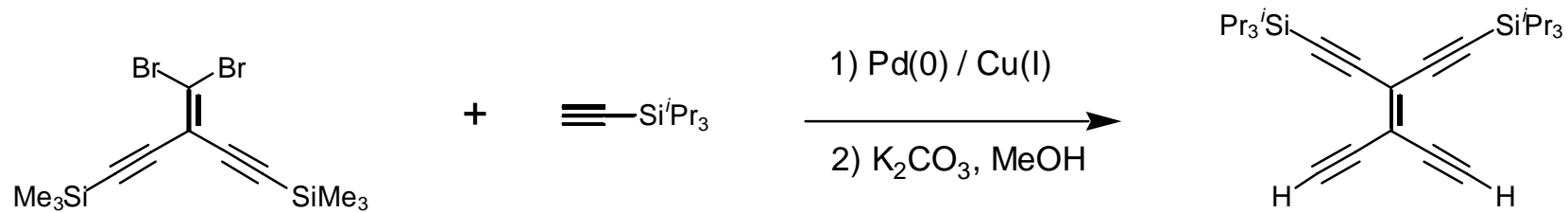
Synthesis **1980**, 627-30

Tetrahedron Lett. **1993**, 34, 2071-74

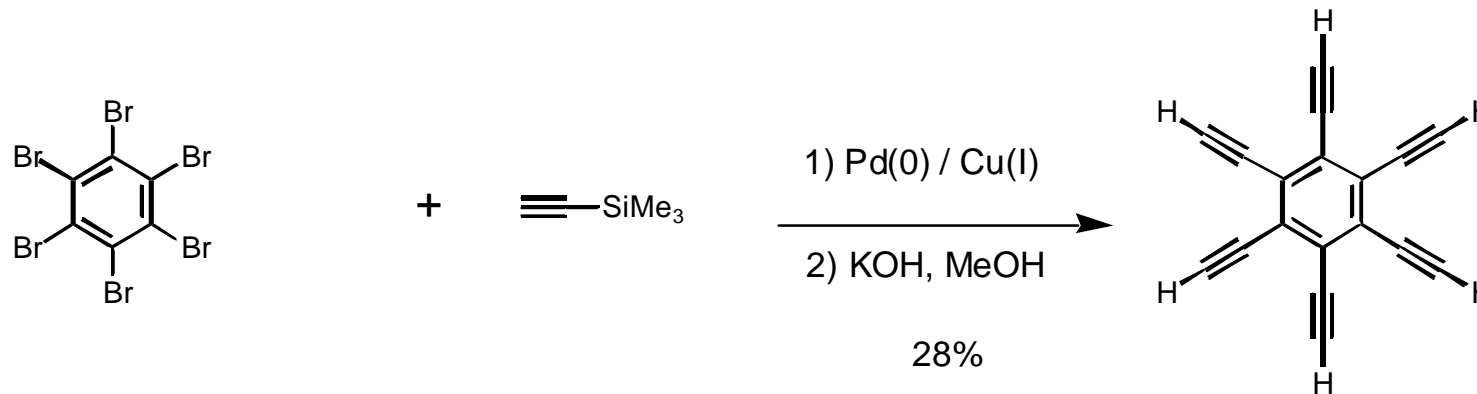
Review: K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis* **1990**, Vol. 3 (Pergamon), 521-49

Palladium-katalysierte Akinkupplungen

terminale Acetylene



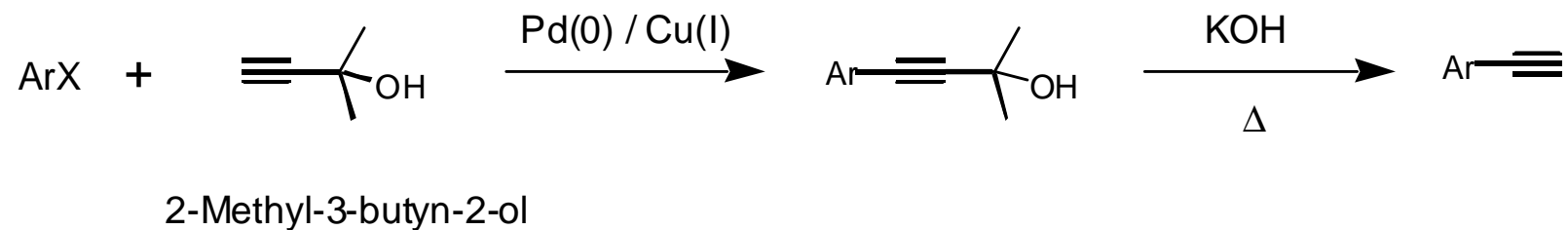
F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437-40



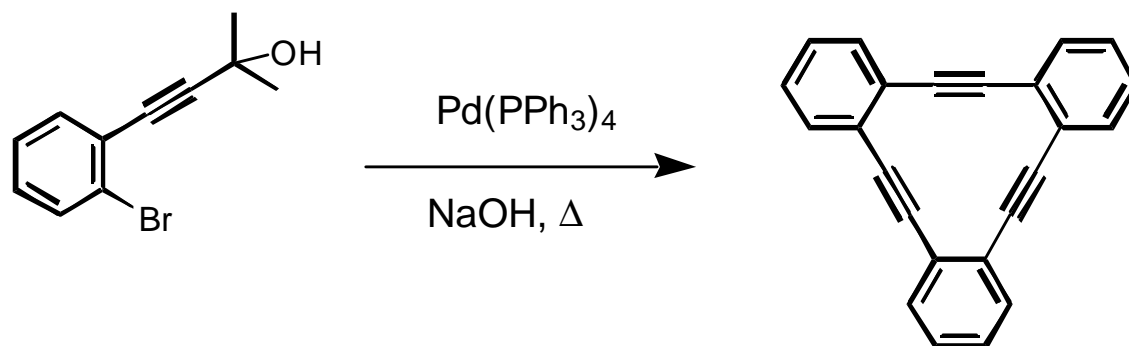
K.P.C. Vollhart, *Angew. Chem.* **1986**, *25*, 268-9.

Palladium-katalysierte Akinkupplungen

terminale Acetylene; andere Schutzgruppen als TMS

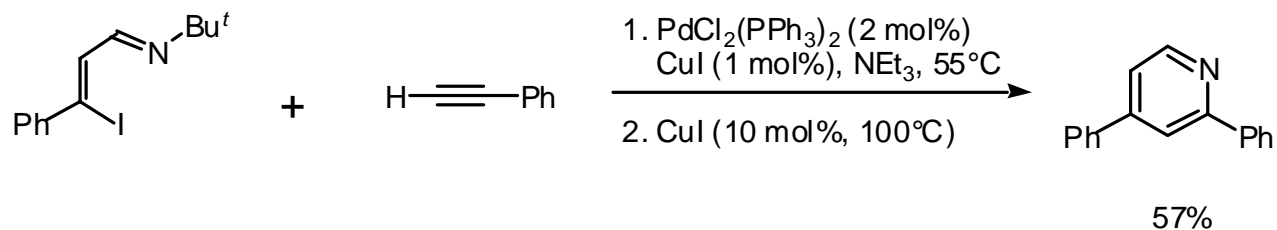
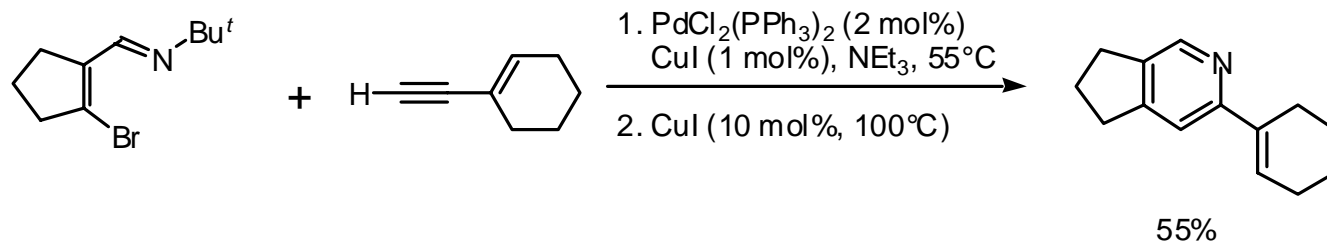
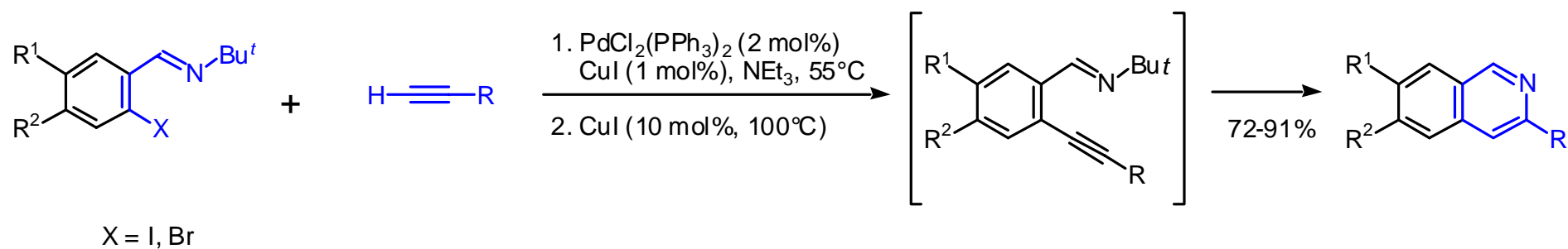


J. Org. Chem. **1985**, *50*, 1763
Synthesis **1996**, 589



G. Instrumelle, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6337-44.

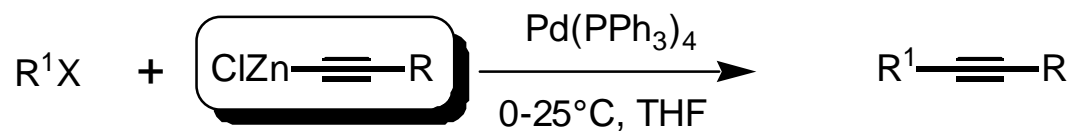
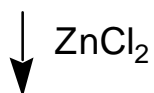
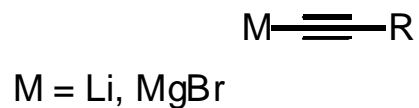
Isoquinoline



R. Larock, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 553

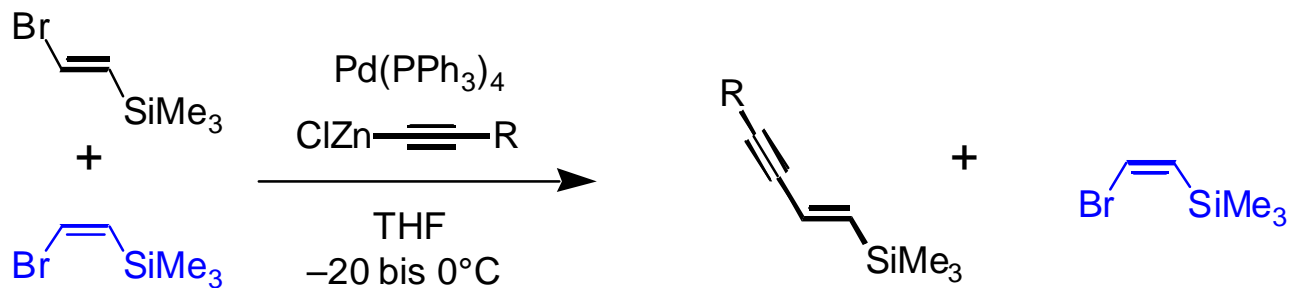
Palladium-katalysierte Akinkupplungen

Alkynylzinkverbindungen



E. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 683-4

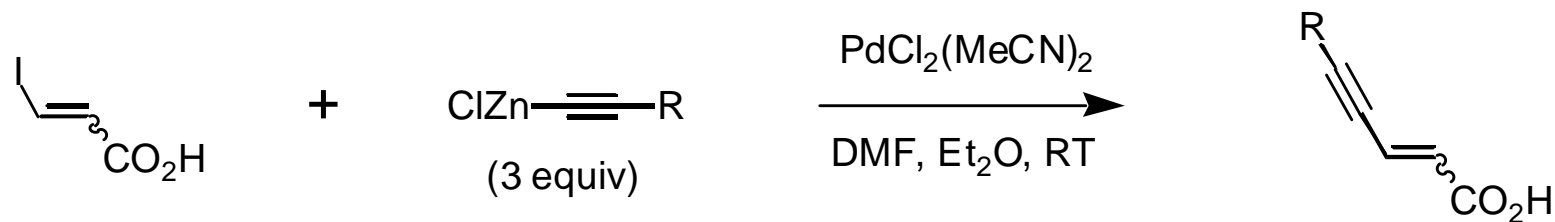
E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 358-60



R. Rosshi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2239

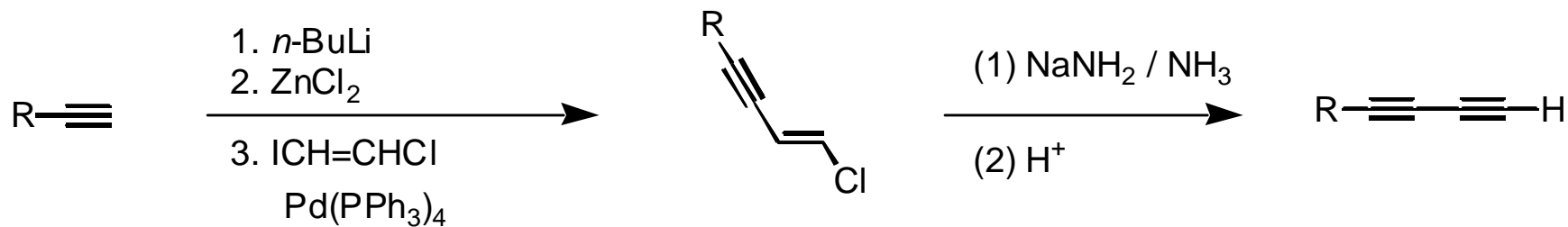
Palladium-katalysierte Akinkupplungen

Alkynylzinkverbindungen



(*E*) oder (*Z*), Reaktion ist stereospezifisch

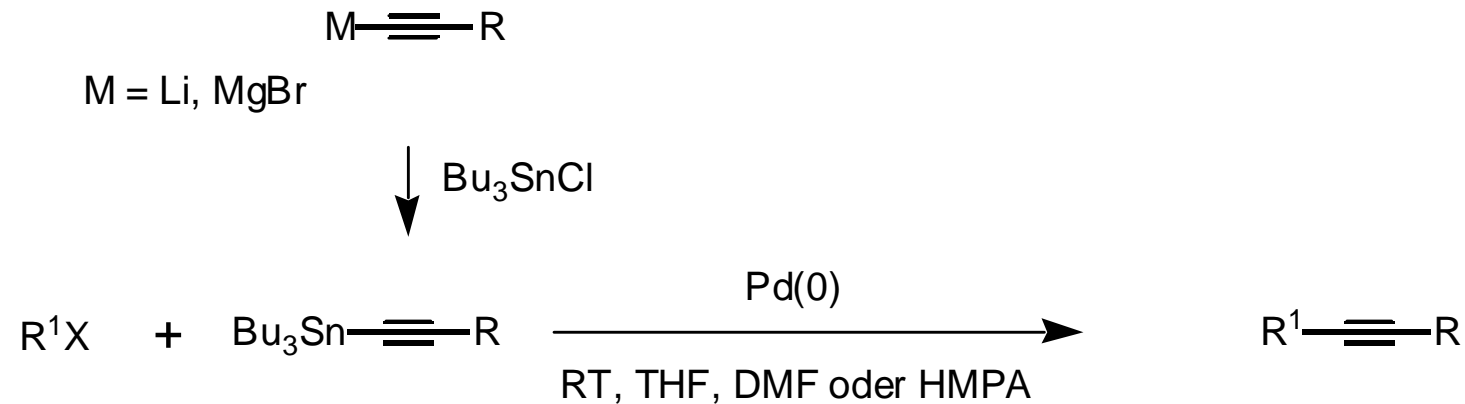
A. Duchene, *Synthesis* **1996**, 82-6.



E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2629

Palladium-katalysierte Akinkupplungen

Alkynylzinnverbindungen



$\text{R}^1 = \text{Aryl, Vinyl}$ $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{OTf} \gg \text{Cl}$

bei Zusatz von LiCl: $\text{I} > \text{OTf} > \text{Br} \gg \text{Cl}$

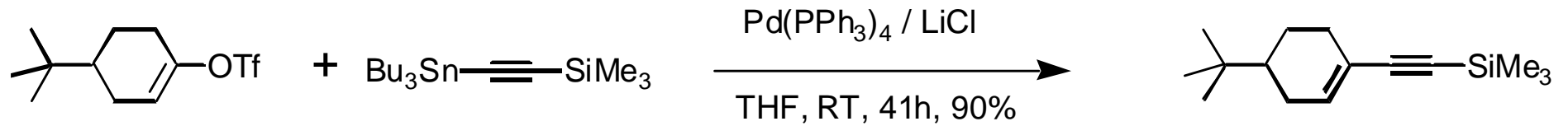
Kein Amin und kein Cu(I) nötig!

Ligandenfreie Katalysatoren wie $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ oftmals reaktiver als $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

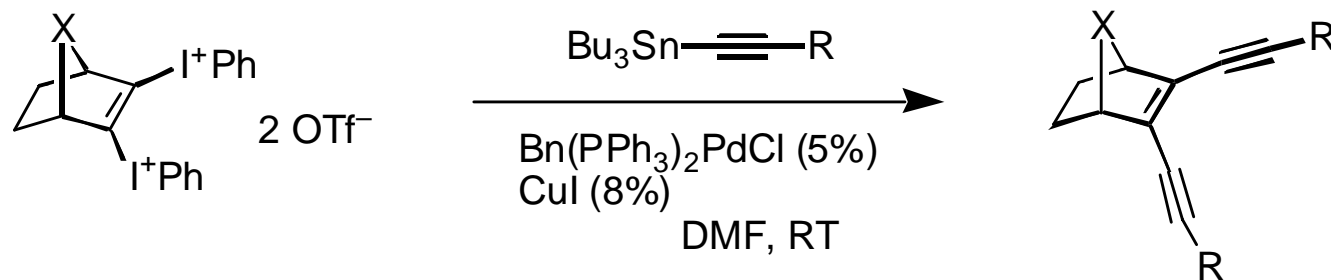
I. Beletskaya, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1983**, 272, 1384
J. K. Stille, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1509

Palladium-katalysierte Akinkupplungen

Alkynylzinnverbindungen



J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4630.

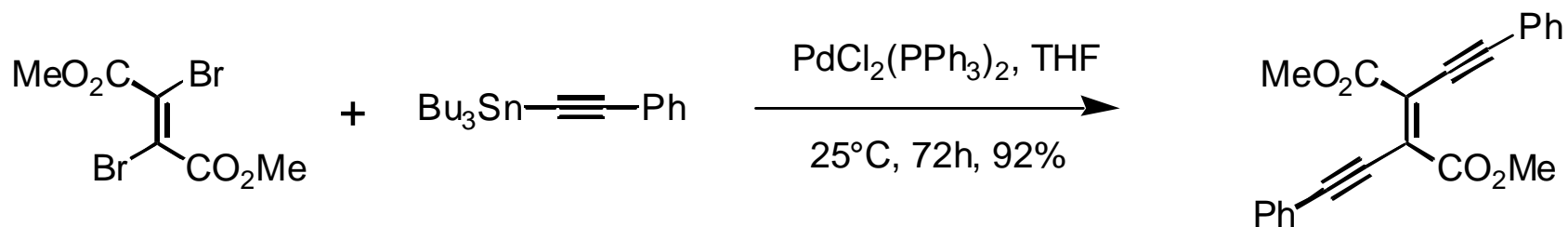


P. Stang, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6162

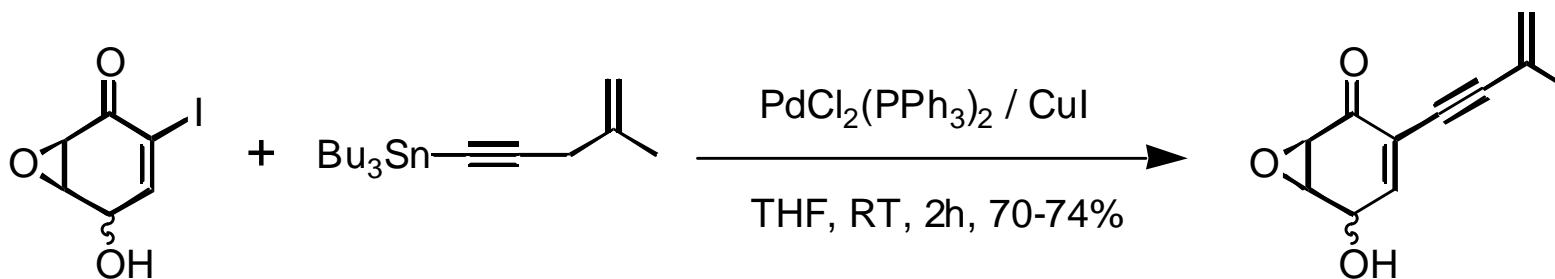
Palladium-katalysierte Akinkupplungen

Alkynylzinnverbindungen

Latent basenempfindliche Substrate - Sonogashira Kupplung nicht möglich!



F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1270.

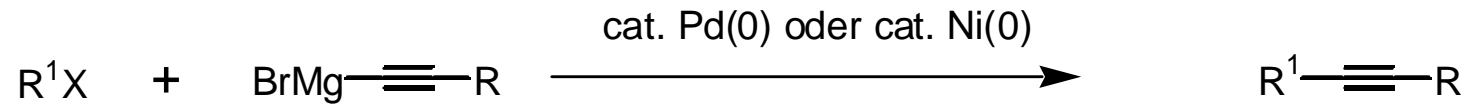


R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7445.

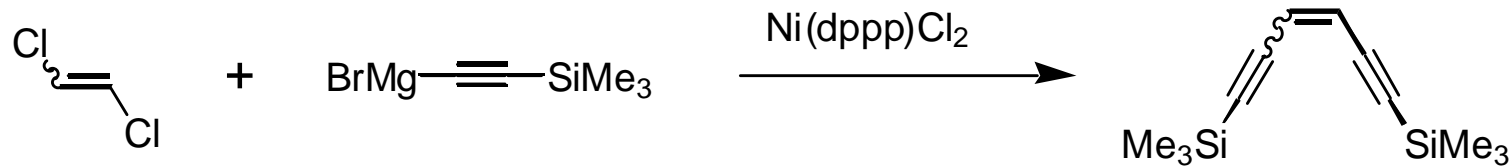
K. Ogasahara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1679.

Palladium-katalysierte Akinkupplungen

Alkynylmagnesiumverbindungen



G. Linstumelle, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 191
R. Rossi, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2773

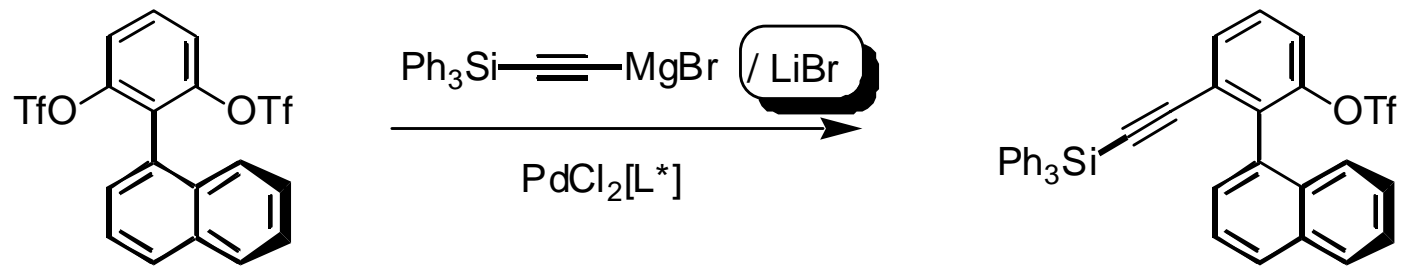


(*E*) oder (*Z*), Reaktion ist stereospezifisch

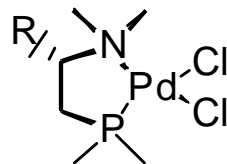
F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4733

Palladium-katalysierte Akinkupplungen

Alkynylmagnesiumverbindungen



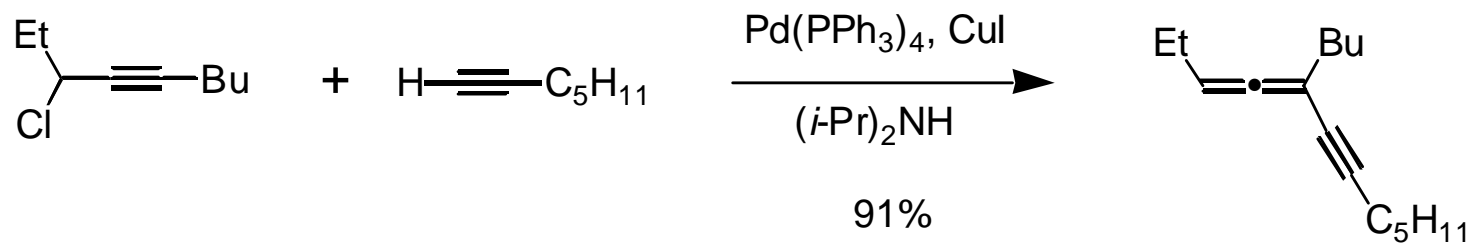
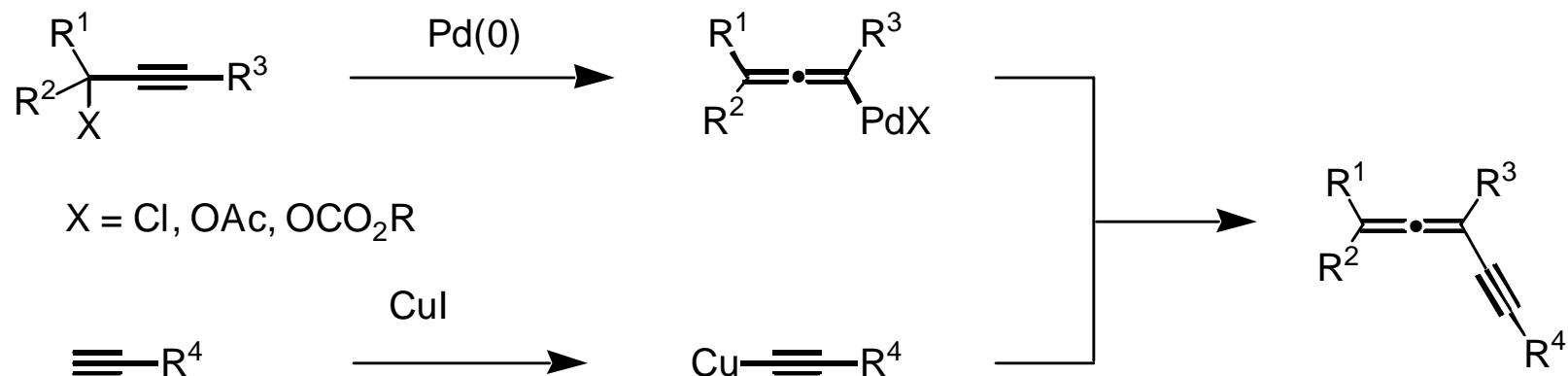
bis zu >99%ee



T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3161

Palladium-katalysierte Akinkupplungen

2-Alkynylverbindungen (Propargyl)

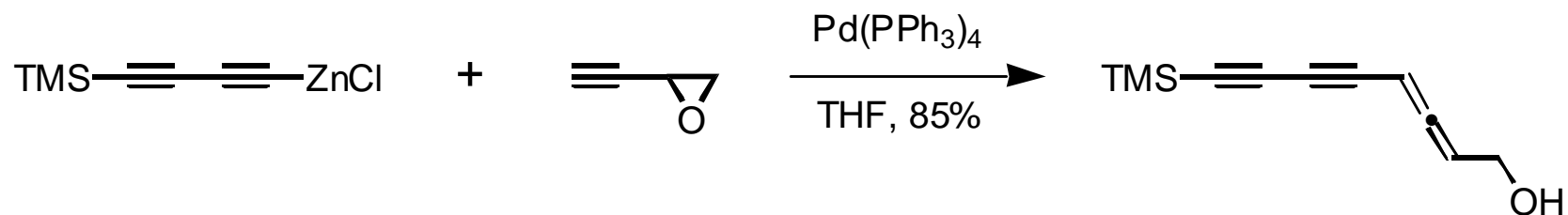


J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7179
J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 305

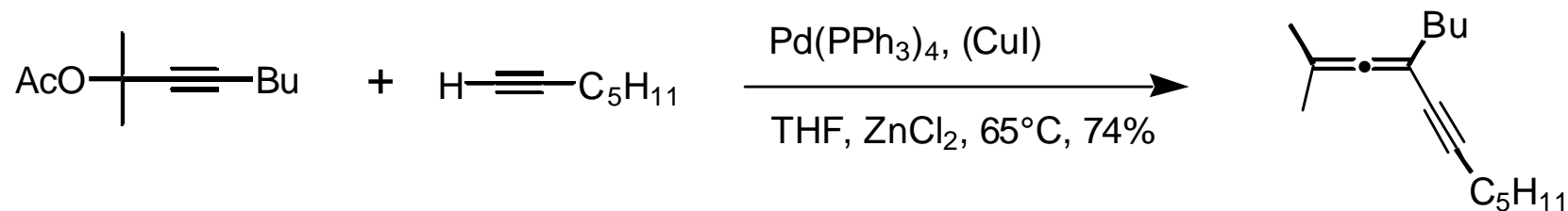
Palladium-katalysierte Akinkupplungen

2-Alkynylverbindungen (Propargyl)

- Zink



H. Kleijn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, 101, 97



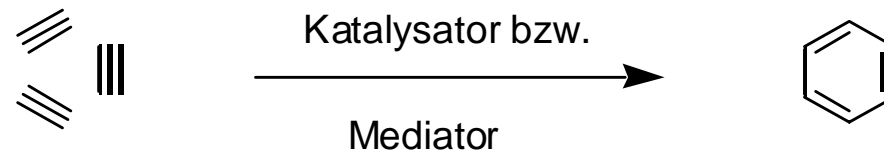
G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3853

Alken / Alkin Trimerisierungen

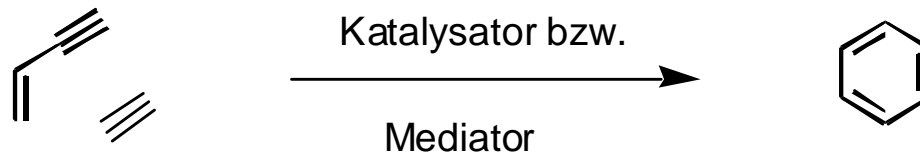
Alkin/Alken-Trimerisierungen

Prinzipien

(1) Alkin-Trimerisierungen



(2) Alkin/Alken-Trimerisierungen

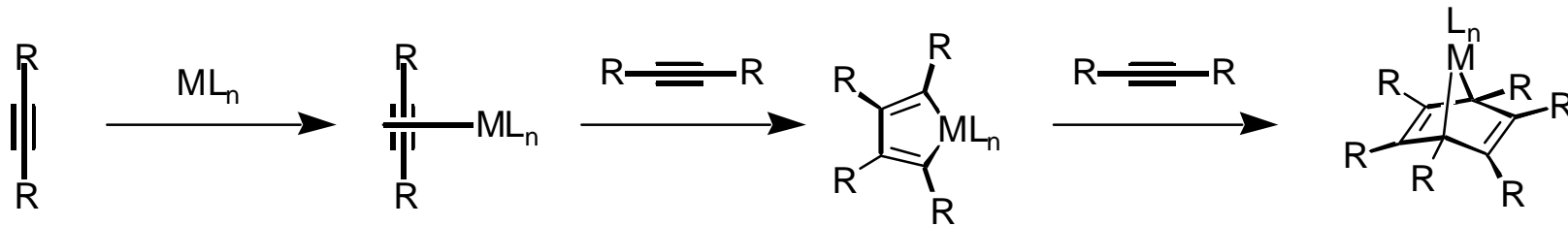


Katalysatoren: Rh, Pd
Mediatoren: Co, Zr

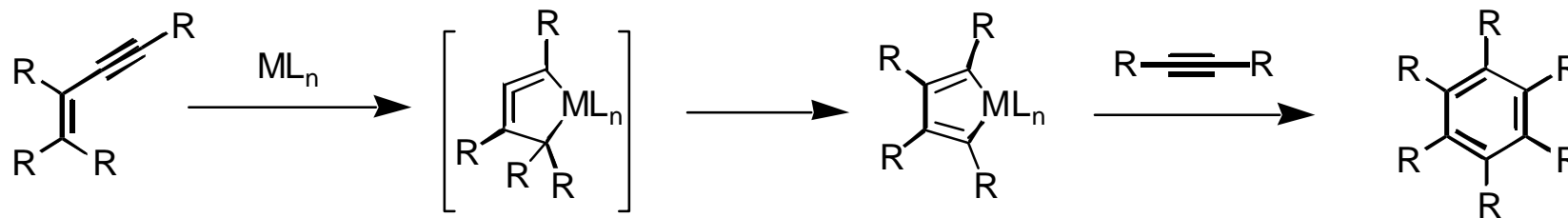
Alkin/Alken-Trimerisierungen

Mechanismen

(1) Alkin-Trimerisierungen



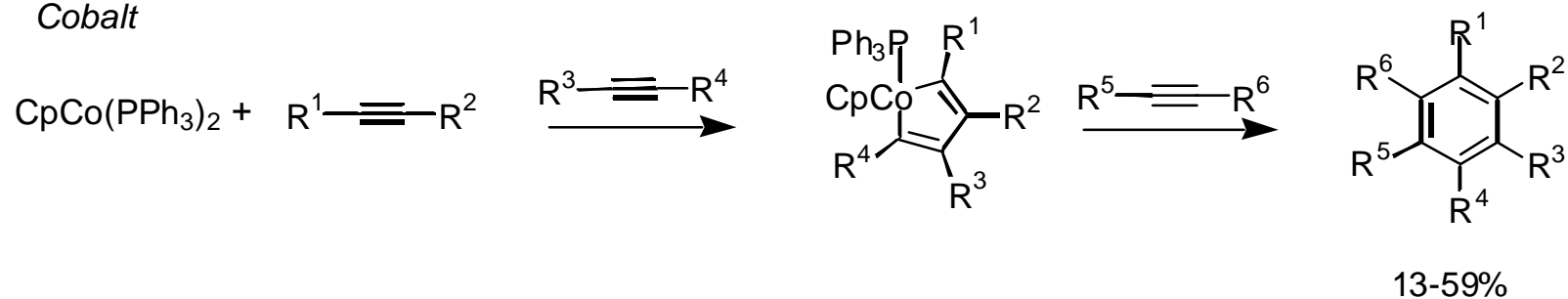
(2) Alkin/Alken-Trimerisierungen



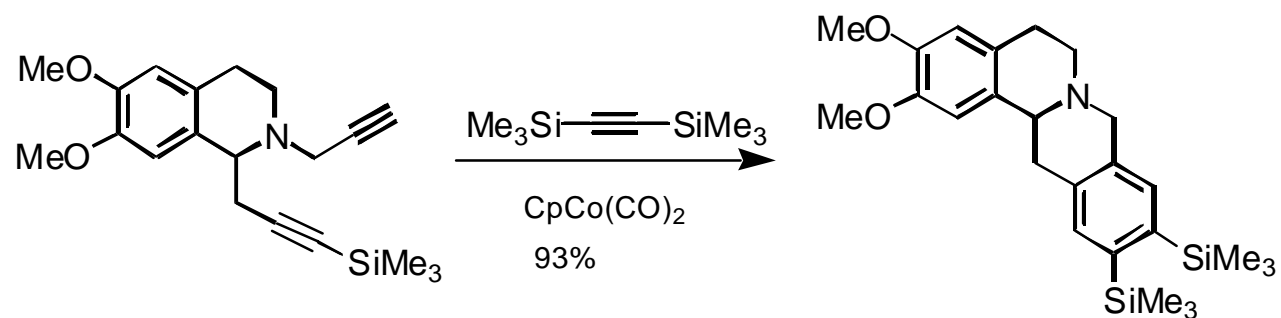
Alkin/Alken-Trimerisierungen

(1) Alkin-Trimerisierungen

Cobalt



Kuramitsu, T.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4549

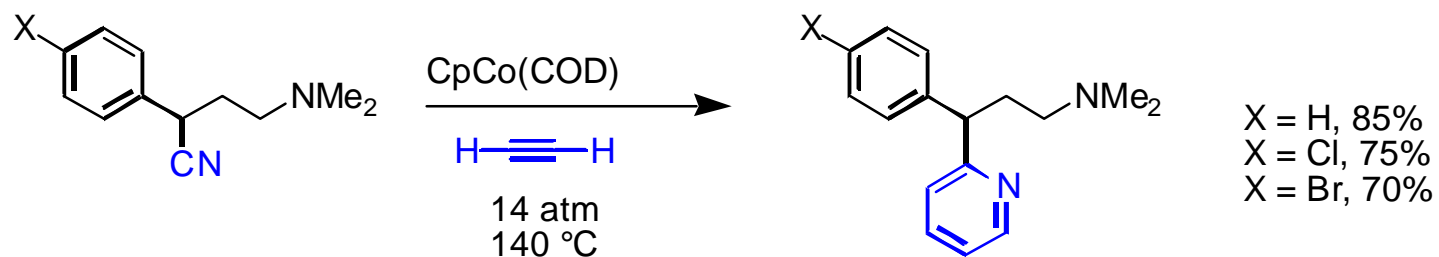


Hillard, R.; Parnell, C.; K. P. C. Vollhardt *Tetrahedron* **1983**, 39, 905

Alkin/Alken-Trimerisierungen

(1) Alkin-Trimerisierungen mit Nitrilen

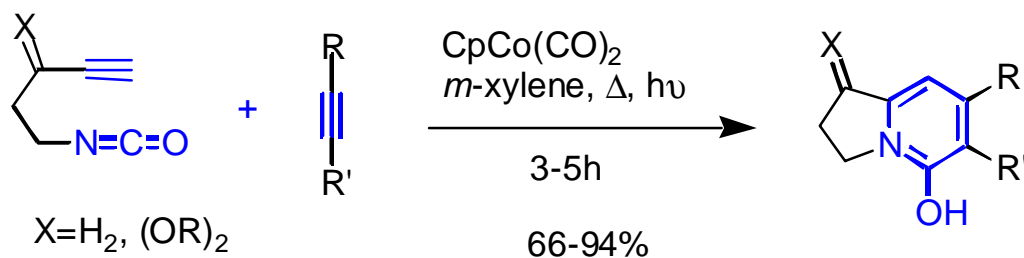
Cobalt



C. Bottehi *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7125.

(1) Alkin-Trimerisierungen mit Isonitrilen

Cobalt

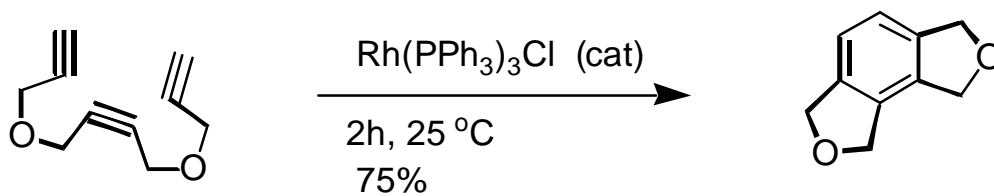
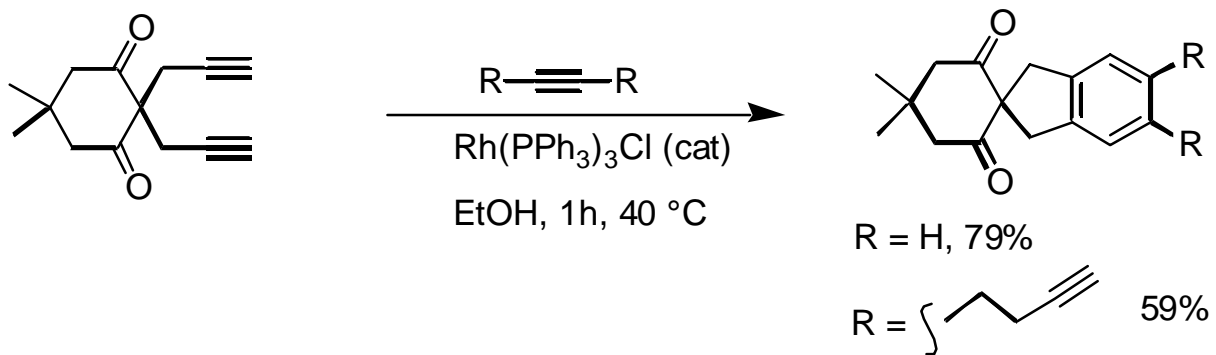


Earl, R.; Vollhardt, K. P. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6991

Alkin/Alken-Trimerisierungen

(1) Alkin-Trimerisierungen

Rhodium

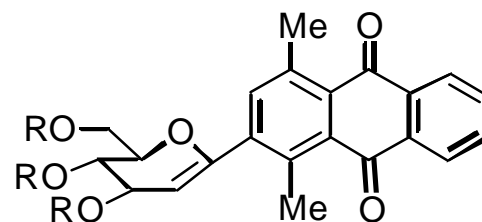
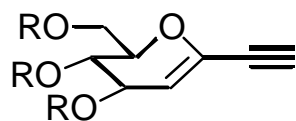
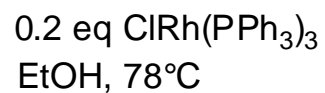
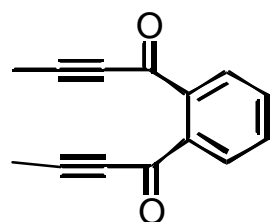


R. Grigg, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2691

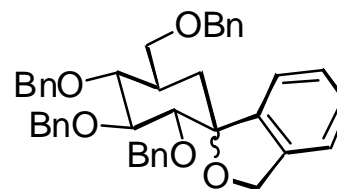
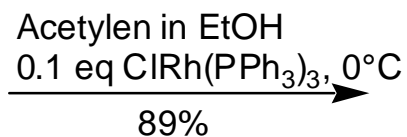
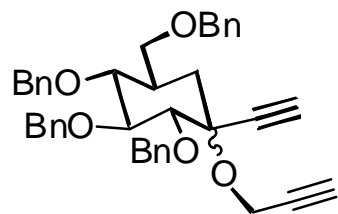
Alkin/Alken-Trimerisierungen

Rhodium

(1) Alkin-Trimerisierungen



R = TBDPS, 35%
R = Ac, 58%

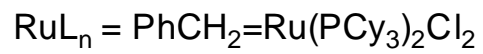
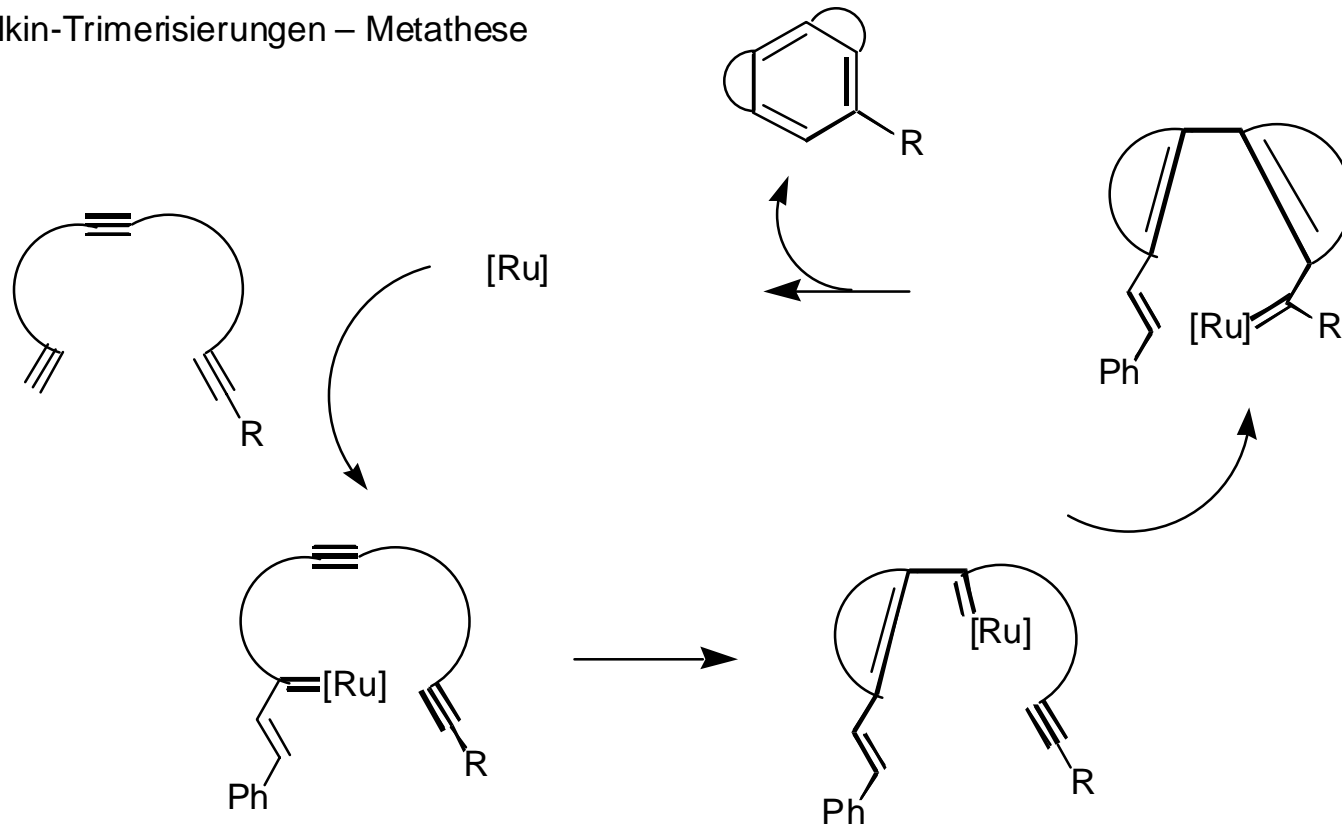


Zhu, H.; Holmquist, C.; McDonald, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6605

Alkin/Alken-Trimerisierungen

Ruthenium

(1) Alkin-Trimerisierungen – Metathese

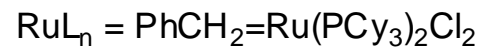
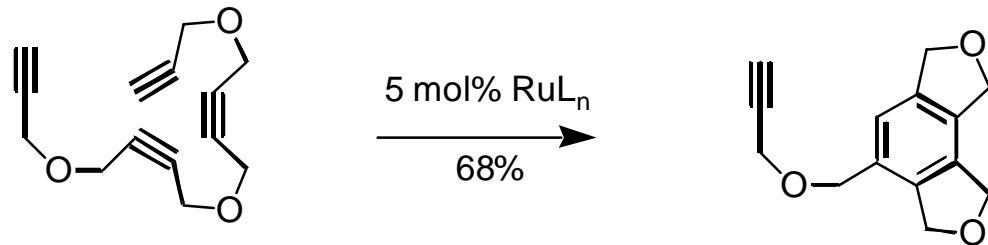
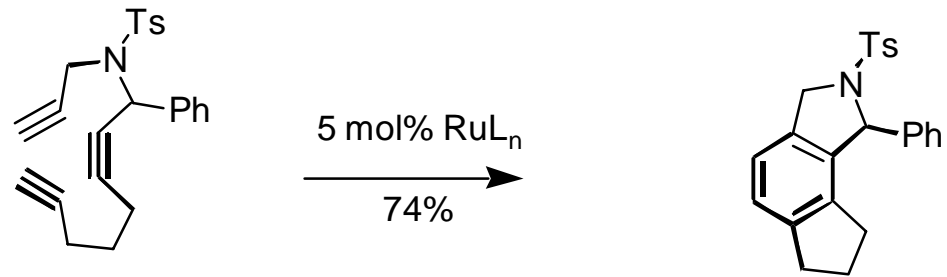


S. Blechert *Chem. Commun.* **1997**, 1983.

Alkin/Alken-Trimerisierungen

Ruthenium

(1) Alkin-Trimerisierungen

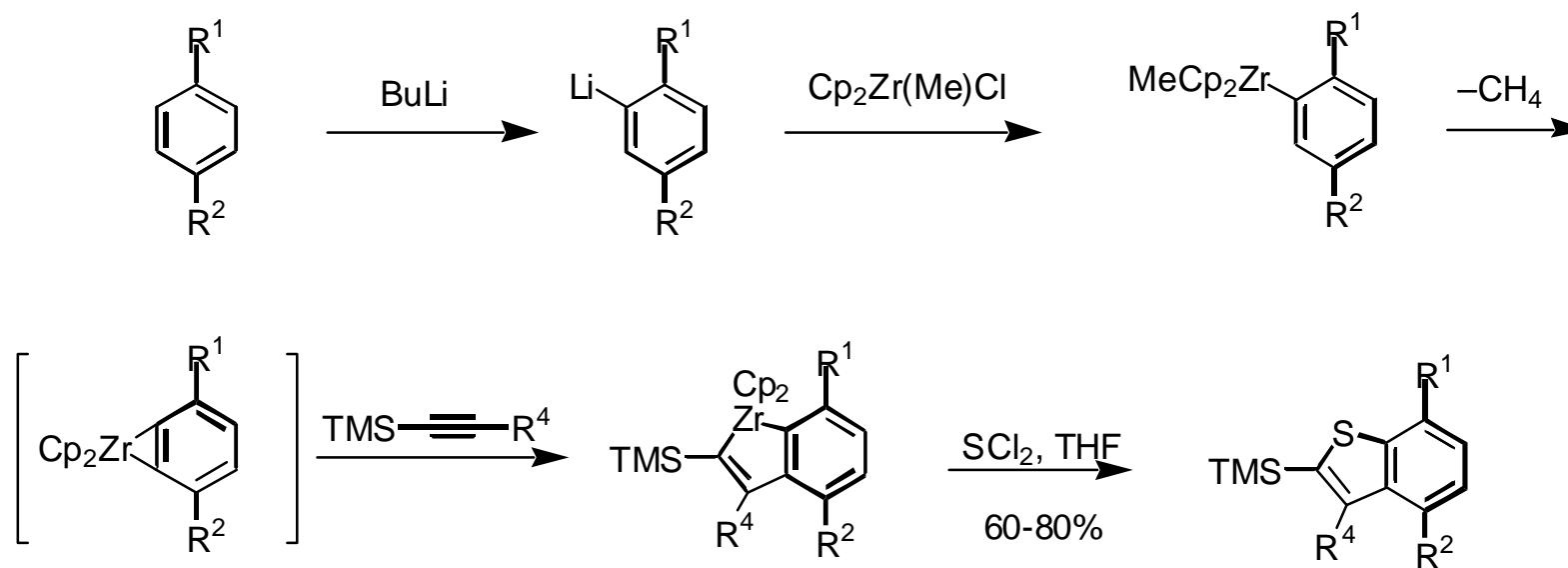


S. Blechert *Chem. Commun.* **1997**, 1983.

Alkin/Alken-Trimerisierungen

Zirkon

(1) Alkin-Alken-Schwefel-Trimerisierung

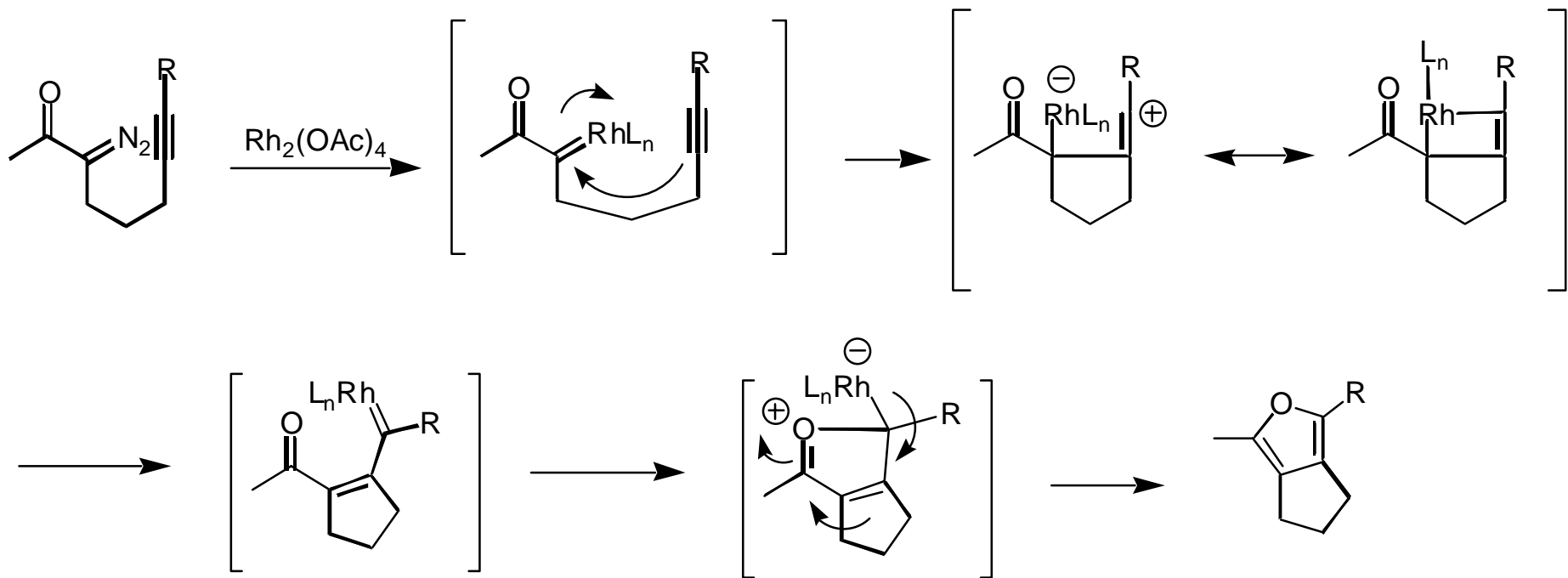


Fang, Q.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2793

Rhodiumcarben- Alkinkupplungen

Rh-katalysierte Carben-Alkinkupplungen

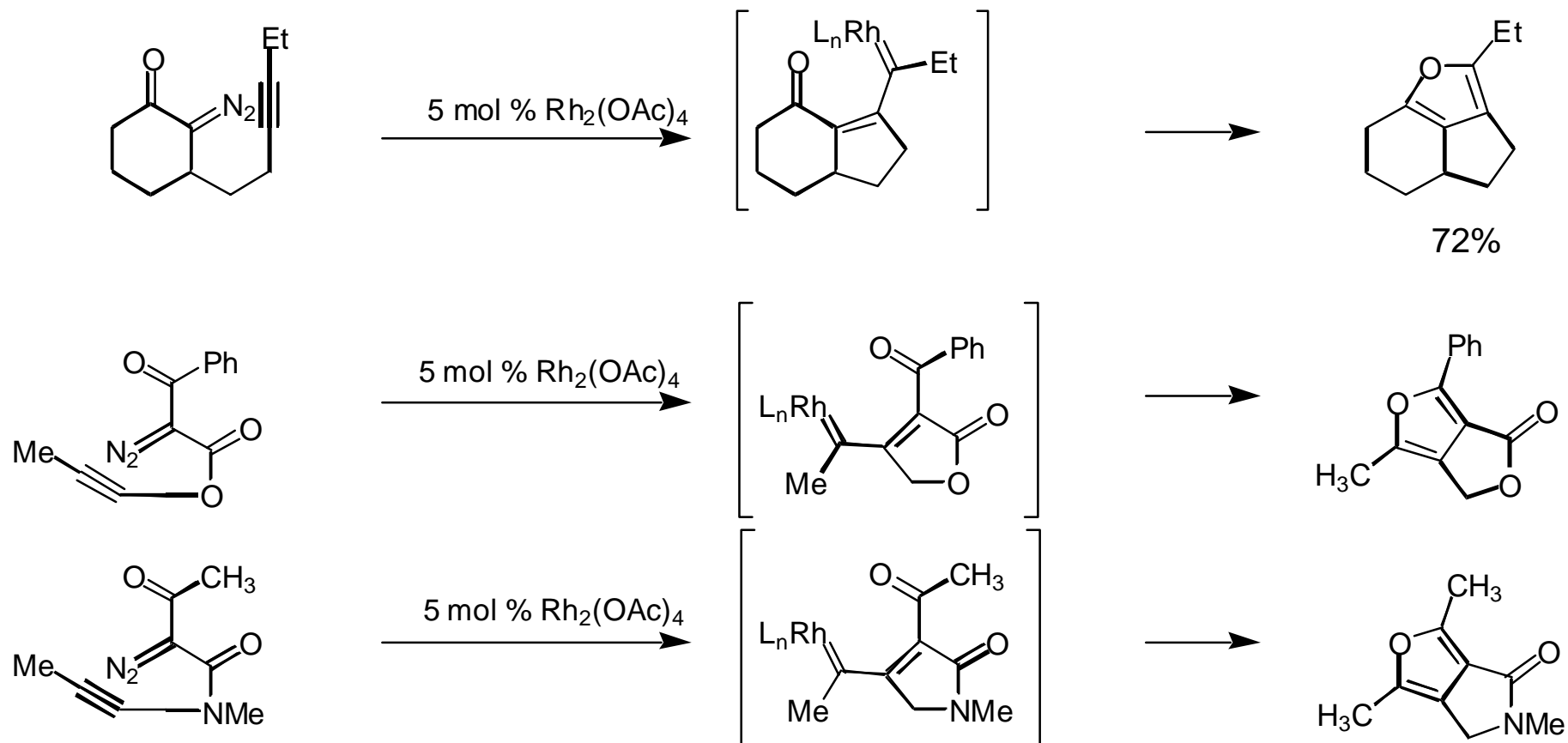
Prinzipielle Reaktionsmöglichkeiten



Rh-Carbenoide können (1) nucleophil von Mehrfachbindungssystemen (Alkene, Alkine)

(2) nucleophil von Carbonylsauerstoffatomen angegriffen werden

Rh-katalysierte Carben-Alkinkupplungen



Erfolg der Cyclisierungen von der Vorzugskonformation abhängig