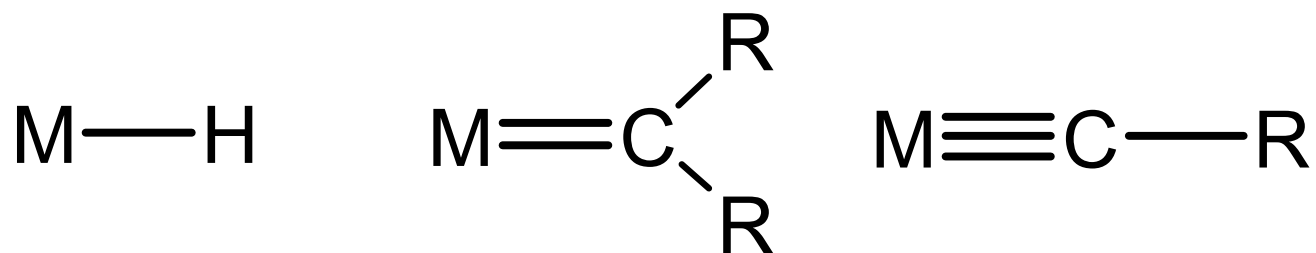


## Metallhydride, Metallcarbene, Metallcarbine

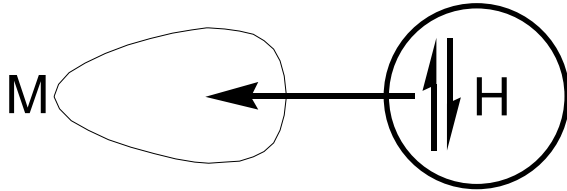


# Metallhydride

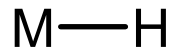


# Metallhydride

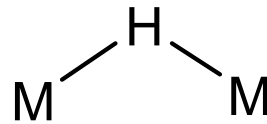
## 1. Bindung



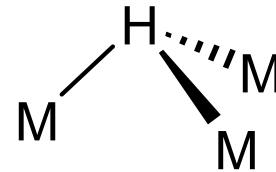
reiner  $\sigma$ -**Donor**,  
sehr harter Ligand



terminal



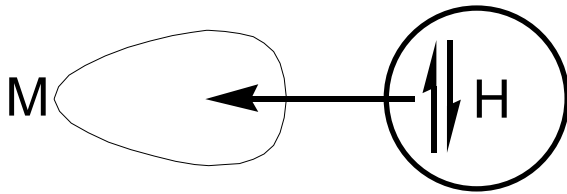
$\mu^2$



$\mu^3$

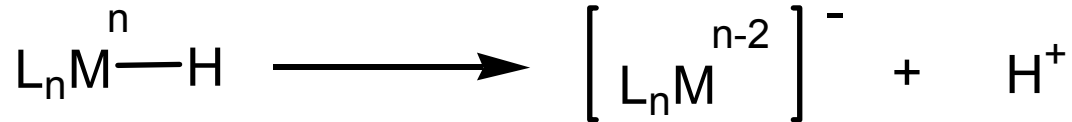
# Metallhydride

## 1. Bindung



reiner  $\sigma$ -**Donor**,  
sehr harter Ligand

viele Hydride haben tatsächlich **hydridischen Charakter**, viele reagieren aber auch **sauer** (die Deprotonierung entspricht **formal** einer Reduktion)



das Hydrid reagiert v.a. dann sauer, wenn starke  $\pi$ -Akzeptorliganden am Metall koordinieren (d.h. Stabilisierung der korrespondierenden Base!)  
→ **Carbonylmetallate**

dass Hydride sauer reagieren, liegt auch an der Stabilisierung der entstehenden Ionen (v.a. des Protons): **Lösungsmittelleffekte**

# Metallhydride

## 1. Bindung

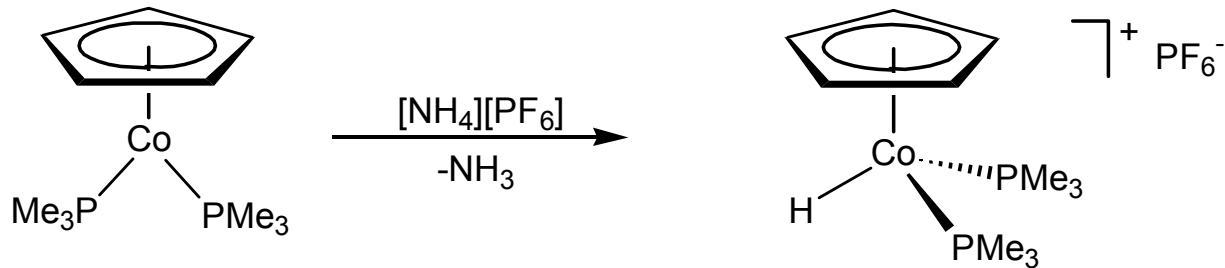
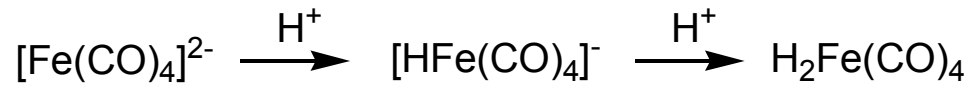
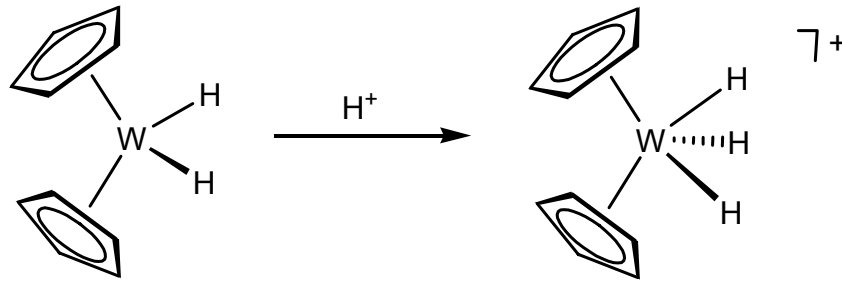
### Vergleich der Aciditäten von Metallhydriden mit bekannten Säuren

Verbindung	$pK_s(\text{H}_2\text{O})$	vergl. Acidität	$^1\text{H-NMR}$
$\text{HV}(\text{CO})_6$	< 1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
$\text{HV}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$	6.8	$\text{H}_2\text{CO}_3$	
$\text{HCrCp}(\text{CO})_3$	5.4	$[\text{HC}_5\text{H}_5\text{N}]^+$	-7
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	7.1	$\text{H}_2\text{S}$	-7.5
$\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	12.9	$\text{HPO}_4^{2-}$	-6.9
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	4.7	$\text{HOAc}$	-11.1
$[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$	14	$\text{H}_2\text{O}$	
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	<1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-10

# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### Protonierung von METALLKOMPLEXEN

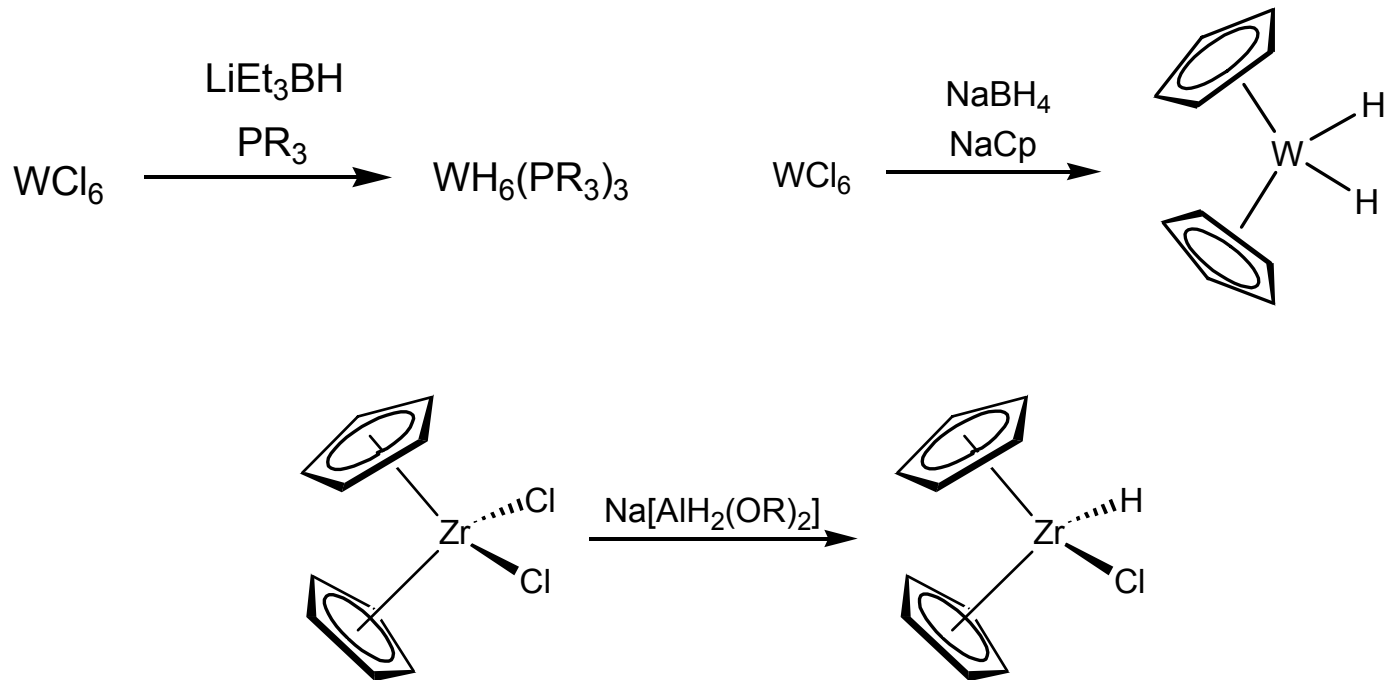


# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### METALLKOMPLEXE + Hydrid Donoren

Umsetzung eines **Metall Halogenid Komplexes** mit LiH, LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, LiEt<sub>3</sub>BH, etc.

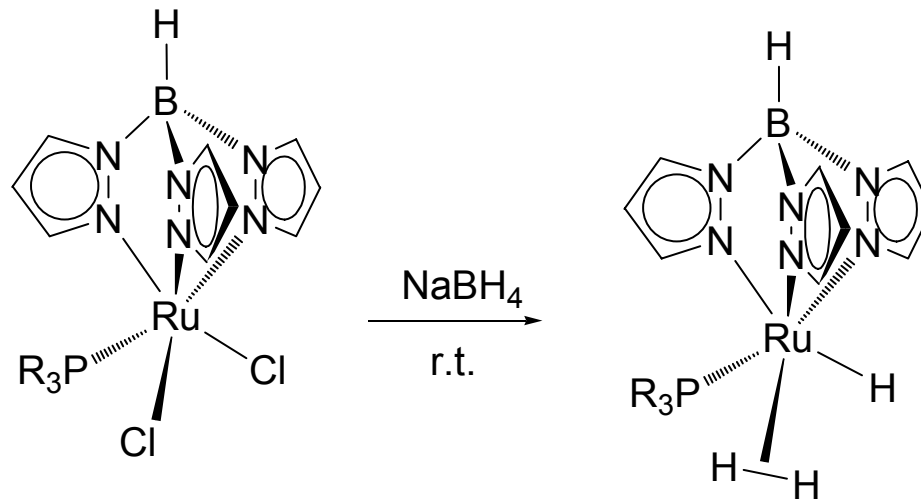


# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### METALLKOMPLEXE + Hydrid Donoren

Umsetzung eines **Metall Halogenid Komplexes** mit LiH, LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, LiEt<sub>3</sub>BH, etc.

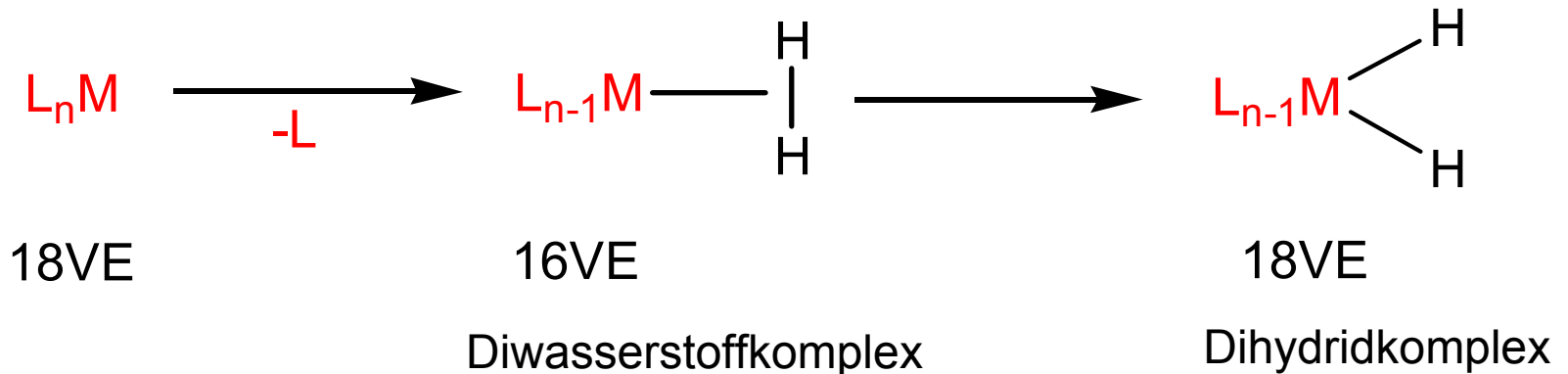


# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### METALLKOMPLEXE + H<sub>2</sub>: oxidative Addition

Umsetzung eines **ungesättigten Metallzentrums** mit Wasserstoff:  
oxidative Addition unter Bildung eines Dihydrid-Komplexes



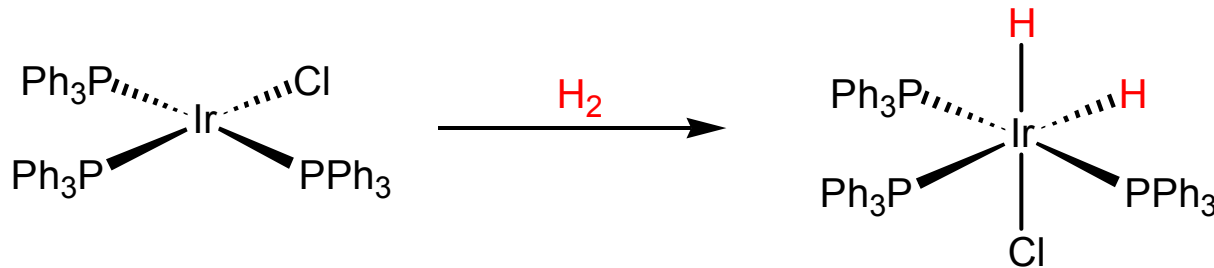
→ elektronenreiche Metallzentren!

# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### METALLKOMPLEXE + H<sub>2</sub>: oxidative Addition

Umsetzung eines **ungesättigten Metallzentrums** mit Wasserstoff:  
oxidative Addition unter Bildung eines Dihydrid-Komplexes

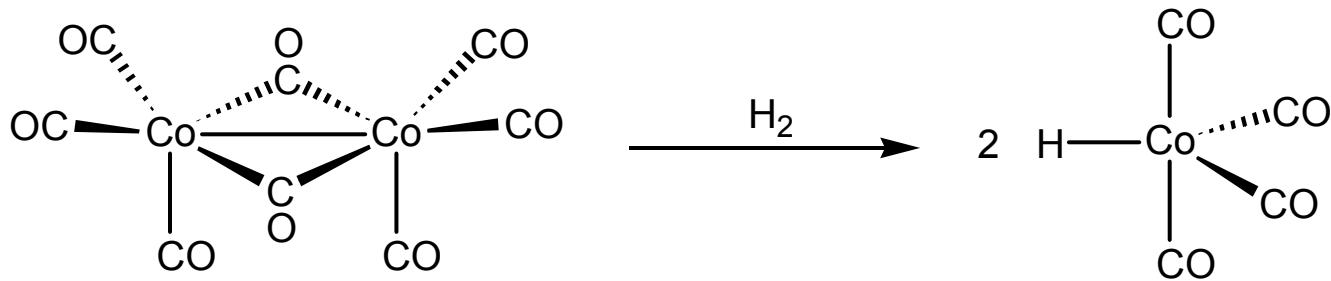


# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### METALLKOMPLEXE + H<sub>2</sub>: oxidative Addition

Spaltung von Metall-Metallbindungen durch Wasserstoff:



# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

**METALLKOMPLEXE + H<sub>2</sub>: oxidative Addition**

### **homogene Katalyse!**

sämtliche homogen (und auch heterogen!) katalysierten Reaktionen, die H<sub>2</sub> involvieren laufen über hydridische Zwischenstufen (z.B. katalytische Hydrierung, Hydroformylierung)

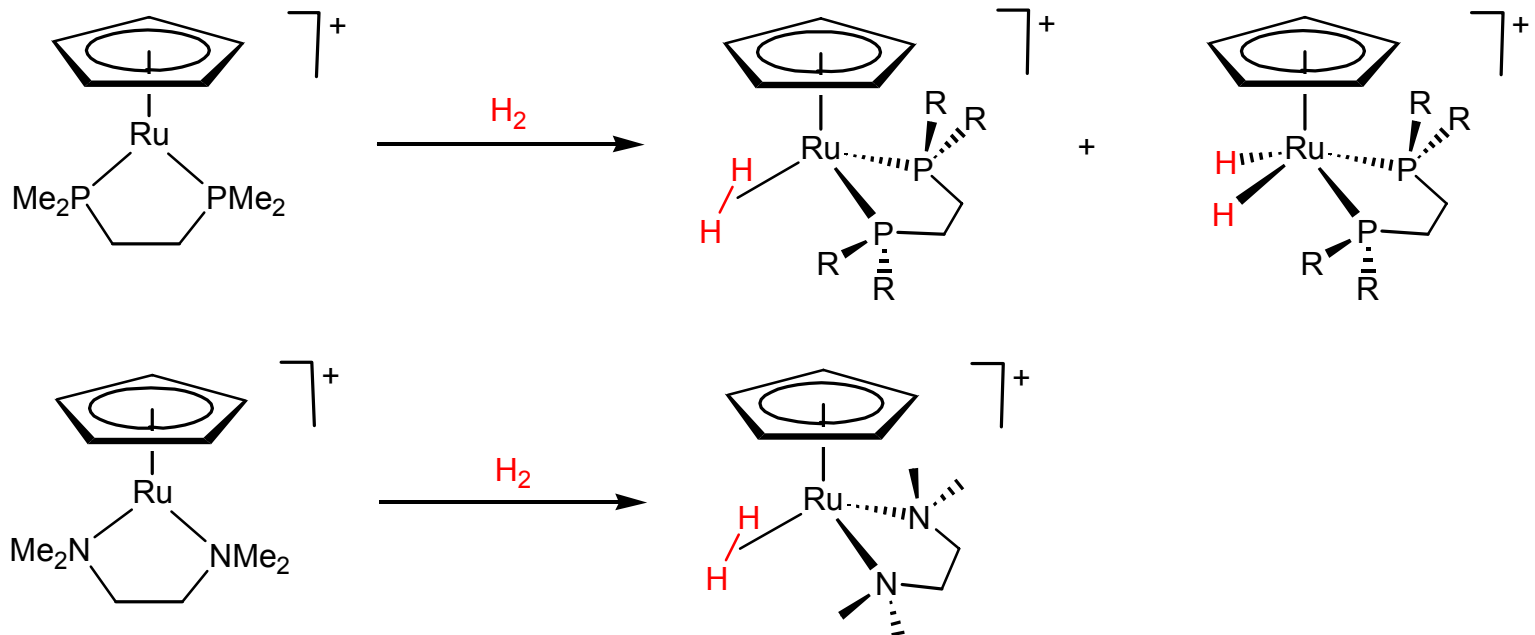
# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### METALLKOMPLEXE + H<sub>2</sub>: oxidative Addition

Umsetzung eines **ungesättigten Metallzentrums** mit Wasserstoff:  
oxidative Addition unter Bildung eines Dihydrid-Komplexes

mit elektronenärmeren Metallzentren kommt es zur Ausbildung von  
Diwasserstoffkomplexen

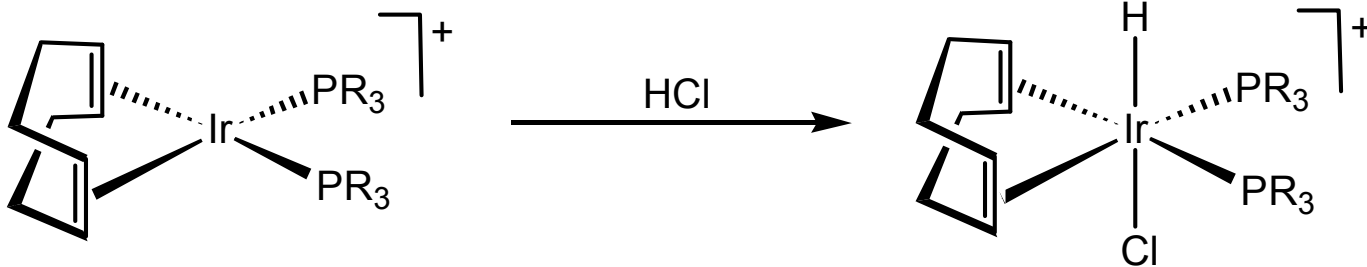


# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### oxidative Addition von H-X Bindungen

auch **Halogenwasserstoffe** können oxidativ addieren:  
**Protonierung** eines Metallzentrums (= Oxidation, sowie die  
Deprotonierung einer Reduktion entspricht)

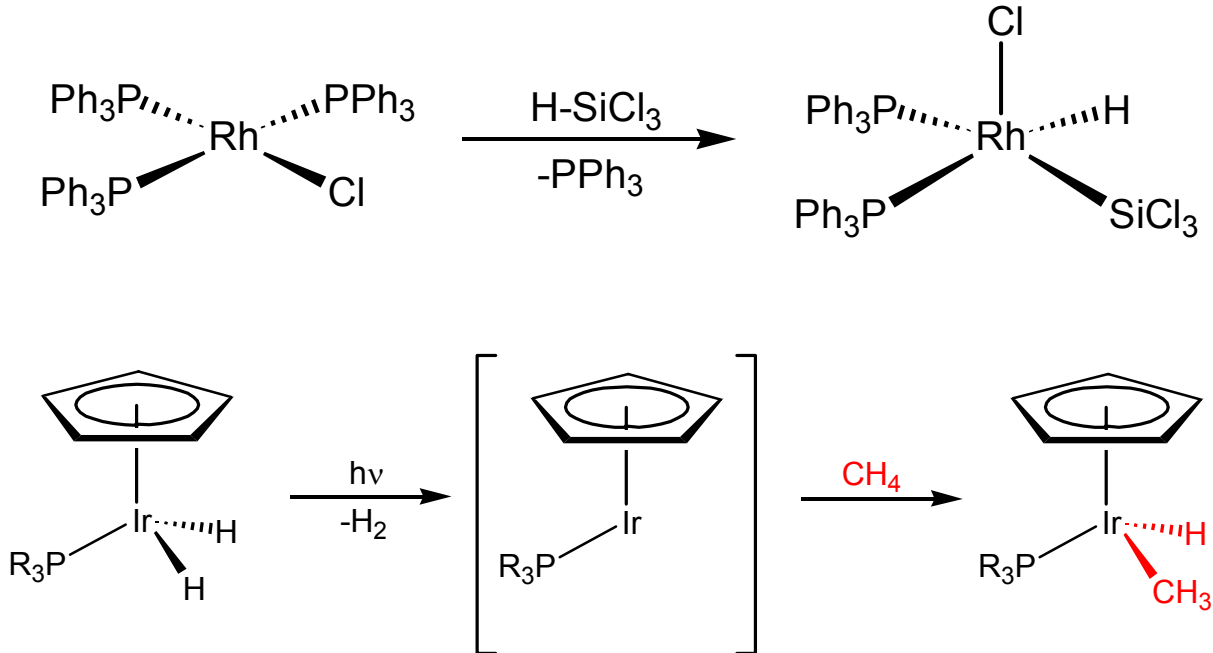


# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### oxidative Addition von C-H und Si-H Bindungen: C-H und Si-H Bindungsaktivierungen

energetisch höheres  $\sigma^*$ -Orbital bei stärkeren Bindungen (z.B. C-H und Si-H Bindungen)  $\rightarrow$  nur an sehr elektronenreichen Metallzentren (sonst keine Reaktion, oder, wenn stark ungesättigt, **agostische Wechselwirkungen**)

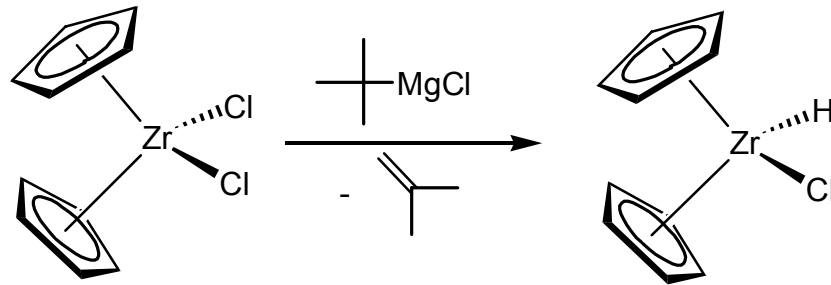


# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### $\beta$ -H Eliminierung

Sehr oft und gerne verwendete elegante Methode. Nicht nur Alkyle können  $\beta$ -H eliminieren!

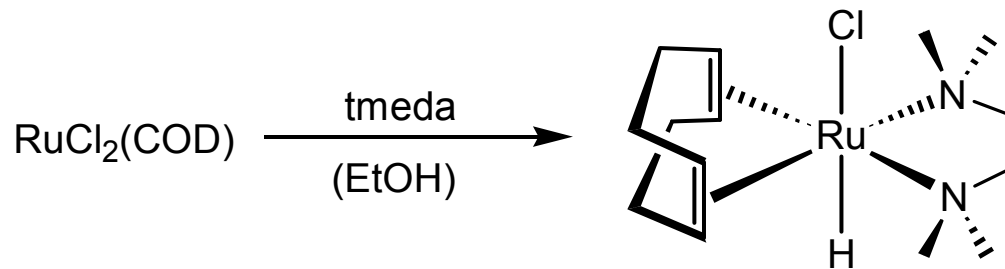


# Metallhydride

## 1. Synthesestrategien

### $\beta$ -H Eliminierung

Sehr oft und gerne verwendete elegante Methode. Nicht nur Alkyle können  $\beta$ -H eliminieren!

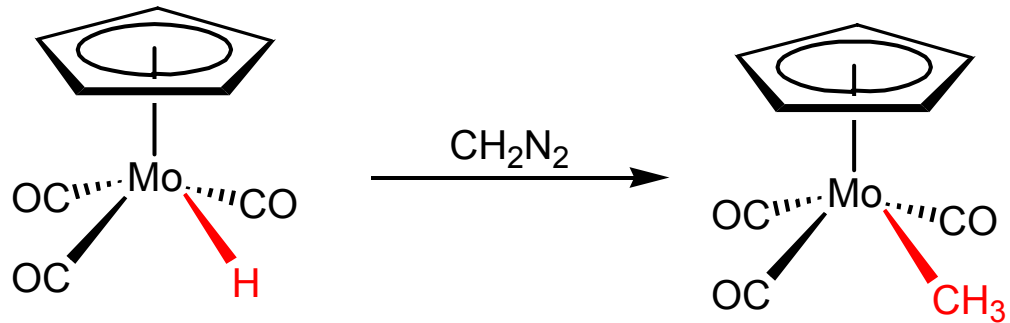


# Metallhydride

## 2. Reaktionen

### Insertionen

Insertion von **Carbenen**, Alkenen, Alkinen,  $\text{CO}_2$

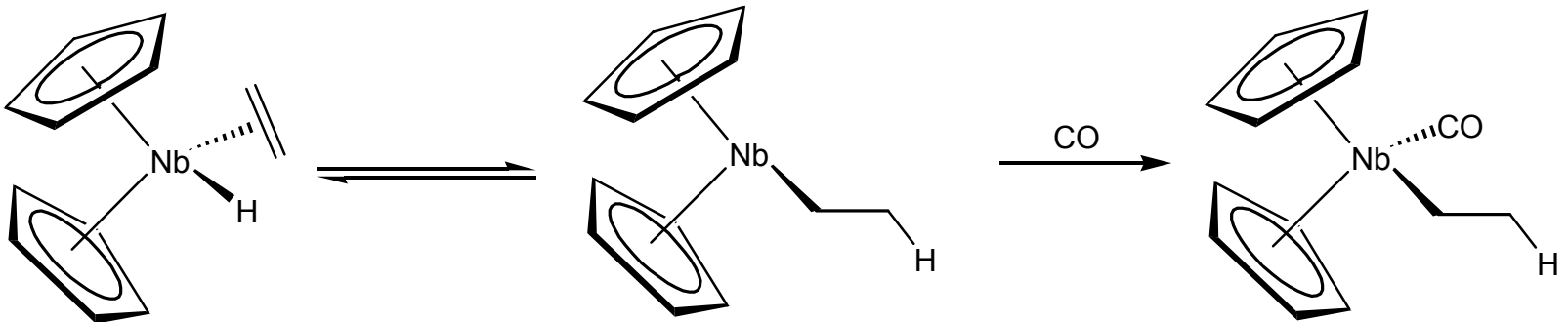


# Metallhydride

## 2. Reaktionen

### Insertionen

Insertion von Carbenen, **Alkenen**, Alkinen, CO<sub>2</sub>

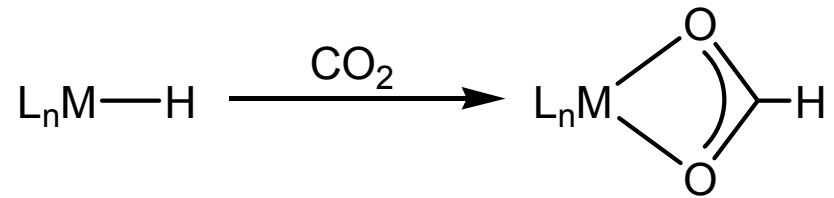


# Metallhydride

## 2. Reaktionen

### Insertionen

Insertion von Carbenen, Alkenen, Alkinen, **CO<sub>2</sub>**



Formiat-Komplex

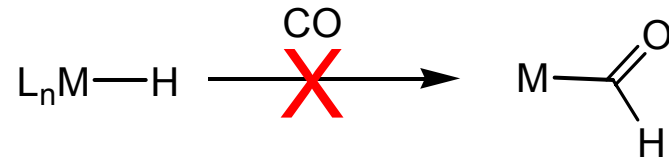
# Metallhydride

## 2. Reaktionen

### Insertionen

Insertion von Carbenen, Alkenen, Alkinen, CO<sub>2</sub>

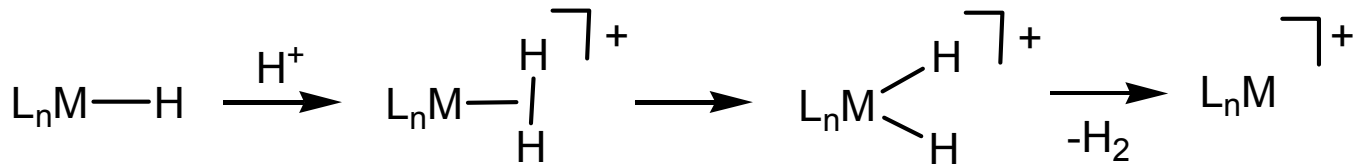
im allgemeinen keine Insertion von CO in Hydride  
(thermodynamisch ungünstig: Bruch der starken M-H-Bindung)



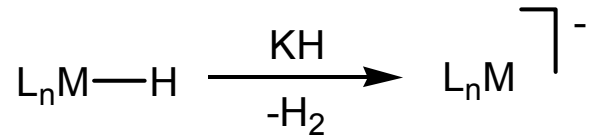
# Metallhydride

## 2. Reaktionen

### Protonierung/Deprotonierung



Oxidative Addition      reduktive Eliminierung



Reduktion

# Metallhydride

## 2. Charakterisierung

### XRD, Neutronenbeugung

XRD: Elektronendichtebestimmung

Neutronenbeugung: Beugung an **Kernen**

### NMR

auch bei „sauren“ Metallhydriden sehr starke Hochfeldverschiebung (bis zu -40 ppm!). Liegt nicht (nur) an der Elektronendichte, sondern auch z.B. an der Erzeugung elektronisch angeregter Zustände im Magnetfeld.

bei  $d^0$  und  $d^{10}$ : Verschiebungen im Tieffeld  
( $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2$  z.B. bei 7.46 ppm;  $[\text{HCu}(\text{PR}_3)]_6$  bei 3.50 ppm)

oft sehr breite Signale bei NMR-aktiven Kernen:  
Quadrupolmoment bei  $I > \frac{1}{2}$ .

# Metallhydride

## 2. Charakterisierung

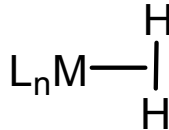
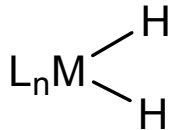
### Röntgenbeugung (XRD), Neutronenbeugung

XRD: Elektronendichtebestimmung

Neutronenbeugung: Beugung an **Kernen**

### IR, $^1\text{H}$ NMR

Dihydrid- oder Diwasserstoff?



### $T_1$ -Relaxationszeitmessungen:

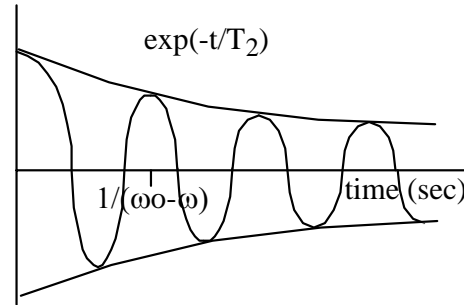
durch Dipol-Dipol Wechselwirkung relaxieren Diwasserstoffkomplexe wesentlich schneller ( $< 80\text{ms}$ ) als Dihydridkomplexe ( $> 150\text{ms}$ )

→ „inversion recovery“ Experiment

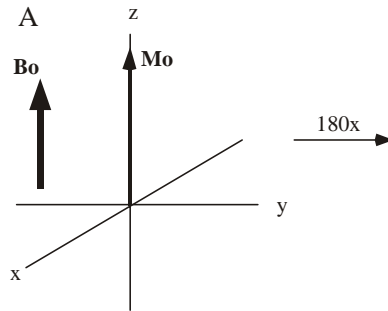
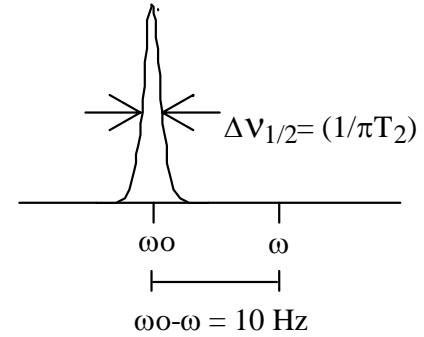
# Metallhydride

## 2. Charakterisierung

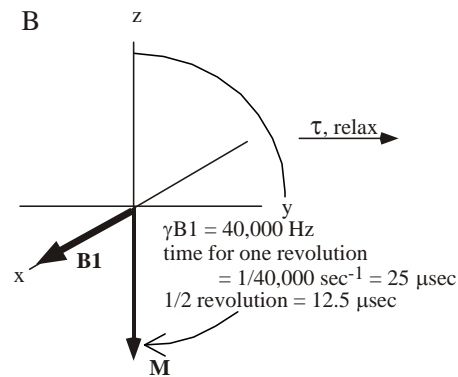
### T1-Relaxationszeitmessungen:



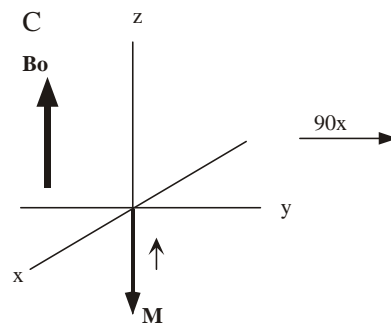
FT



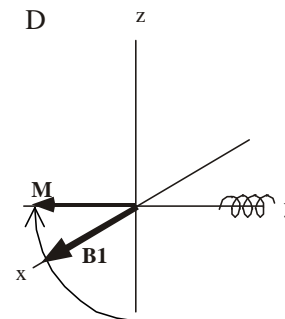
180°



first experiment,  $\tau = 0.033 \text{ sec}$



90°



$$\text{intensity of } M = M_0 (1 - 2 \exp(-\tau/T_1))$$

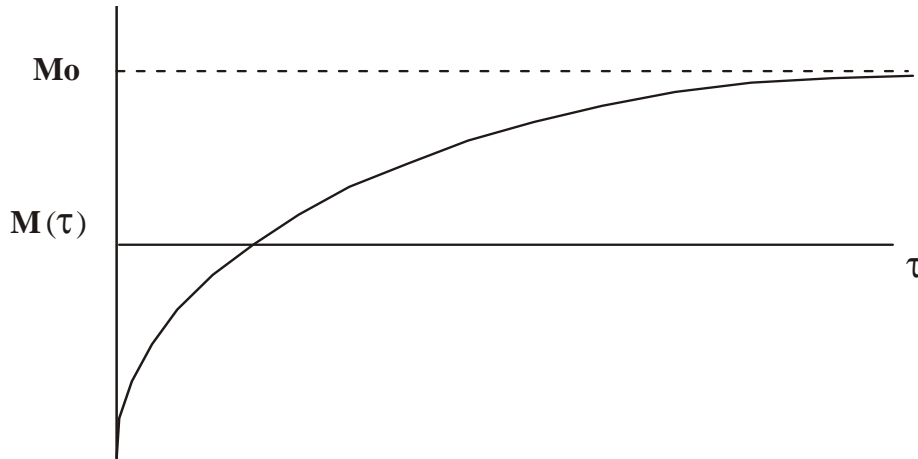
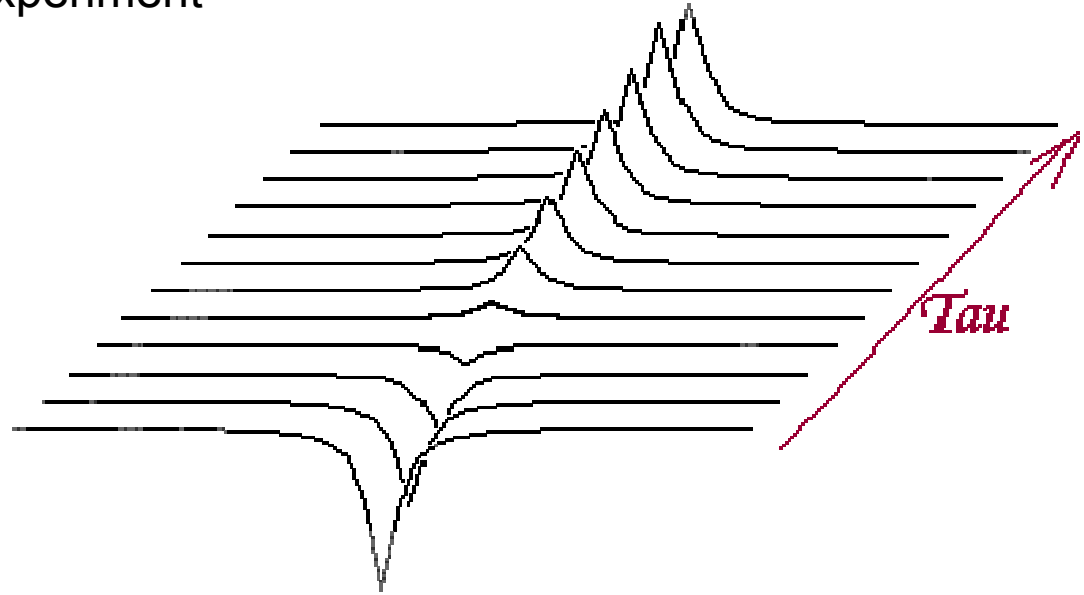
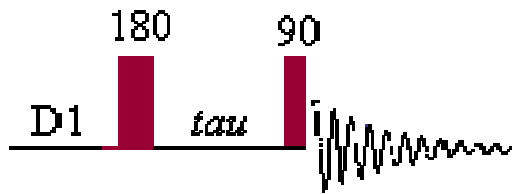
$$= M_0 (1 - 2 \exp(-0.033/T_1))$$

# Metallhydride

## T1-Relaxationszeitmessungen:

### 2. Charakterisierung

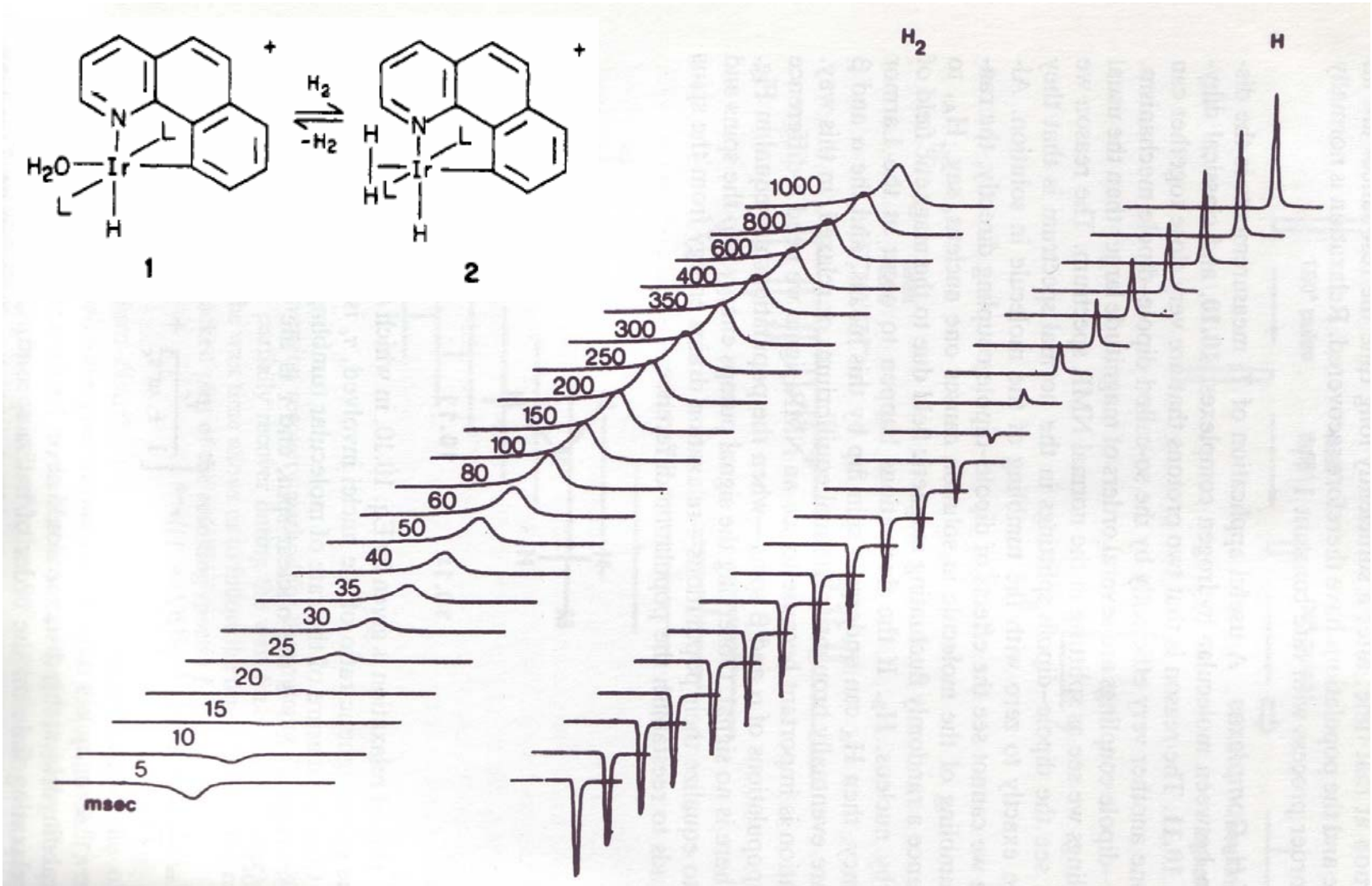
→ „inversion recovery“ Experiment



$$M(t) = M_0 (1 - 2\exp(-t/T_1))$$

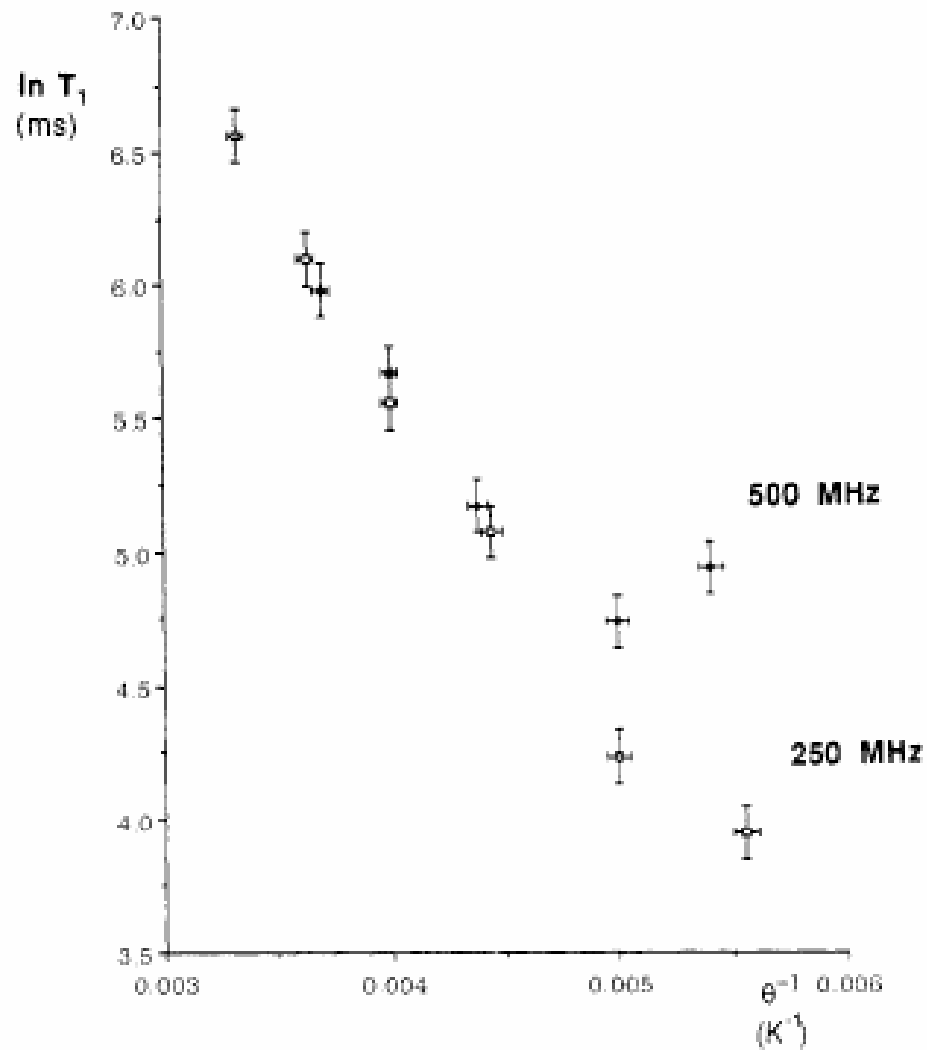
# Metallhydride

## 2. Charakterisierung



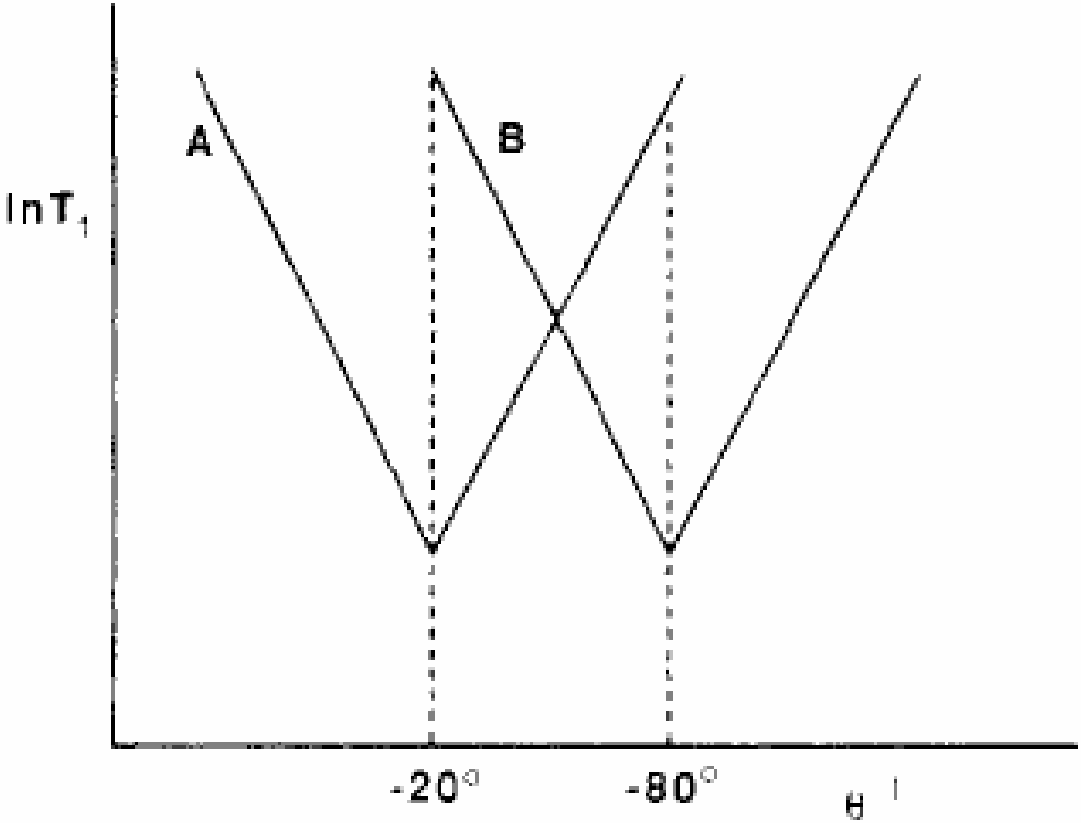
# Metallhydride

## 2. Charakterisierung



# Metallhydride

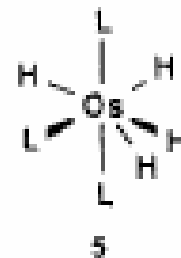
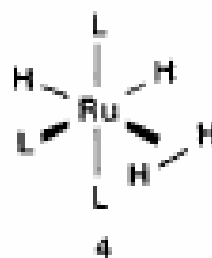
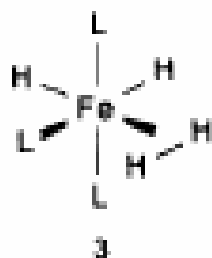
## 2. Charakterisierung



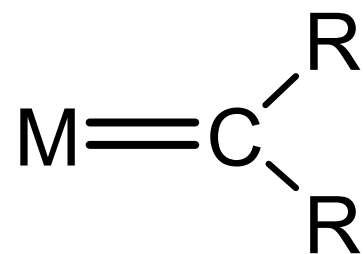
# Metallhydride

**Table I.** The  $T_1$  Values for Some Hydrides

complex <sup>g</sup>	$T_1^a$	$T_1(n)^b$	conditions
H <sub>2</sub>	1600		toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
IrH <sub>5</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	820		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 193 K
[IrH <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	48 <sup>c</sup> , 76 <sup>d</sup>	37	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 193 K
IrH(H <sub>2</sub> )(bq)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	30 <sup>c</sup> , 390 <sup>d</sup>	30	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 193 K
Fe(H <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> (PEtPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	24	12	toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
Ru(H <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	38	20	toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
OsH <sub>4</sub> {P( <i>p</i> -tolyl)} <sub>3</sub> <sub>3</sub>	820		toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
ReH <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	79 <sup>e</sup>	25	toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
ReH <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> )(dpe)	78 <sup>e</sup>	25	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 203 K
ReH <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	110	33	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 203 K
ReH <sub>5</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	540		toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
Cp*ReH <sub>6</sub>	290 (ax) 618 (eq)		toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
MoH <sub>4</sub> (PMePh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	485		toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
[WH <sub>5</sub> (PMePh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	205 <sup>f</sup>		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 203 K
WH <sub>6</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	166 <sup>f</sup>		toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
H <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub>	3000		toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K
ReH <sub>9</sub> <sup>2-</sup>	2500		methanol- <i>d</i> <sub>4</sub> , 205 K
WH <sub>4</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub>	524		toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> , 203 K

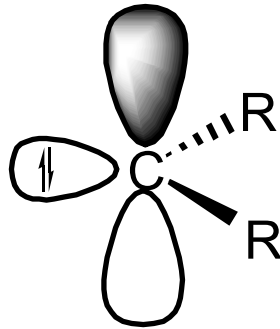


## Metallcarbene



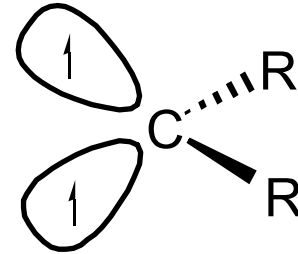
# Metallcarbene

## 1. Bindung



**Singlett Carben**

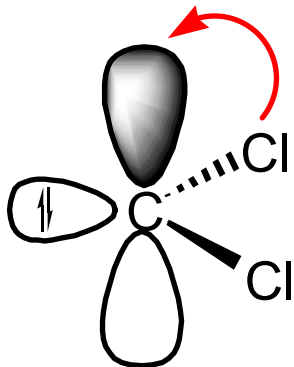
$sp^2$ -Hybrid  
ein Elektronenpaar  
ein freies p-Orbital



**Triplett Carben**

$sp^3$ -Hybrid  
zwei einzelne Elektronen  
kein freies Orbital

### Grundzustand



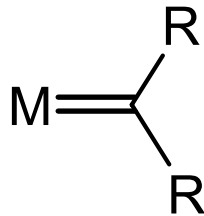
Durch  $\pi$ -**Donorsubstituenten** wird der Singlett-Zustand stabilisiert (Stabilisierung des freien p-Orbitals im Singlettcarben)

**Dichlorcarben** z.B. ist im Grundzustand ein **Singlettcarben**  
→ reagiert als Elektrophil mit Aromaten zu Benzaldehyden

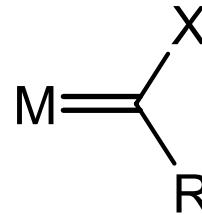
# Metallcarbene

## 1. Bindung

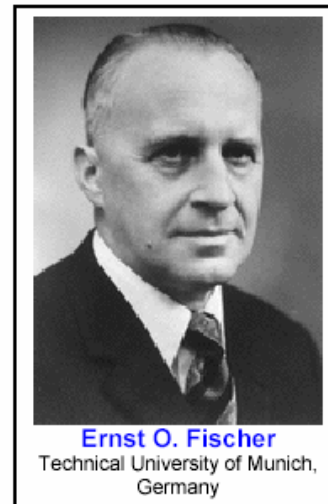
es liegt also nahe, dass auch koordinierte Carbene unterschiedlich sind, je nachdem ob sie Donorsubstituenten tragen oder nicht.



**Schrock-Carbene**  
(Alkylidene)

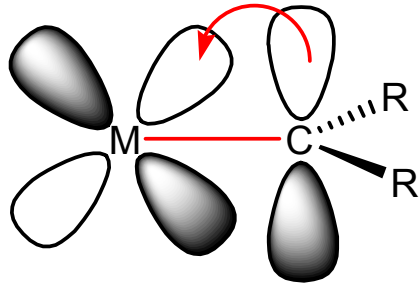


**Fischer-Carbene**



# Metallcarbene

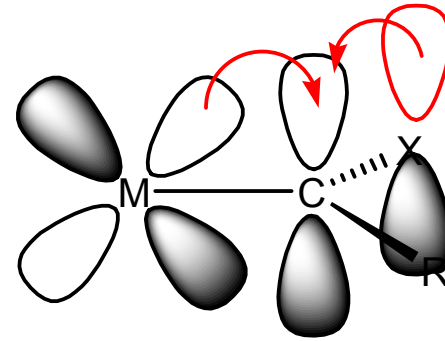
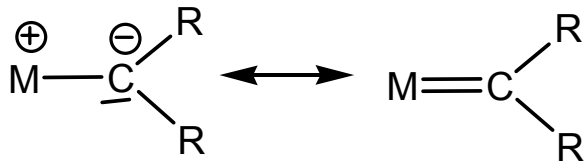
## 1. Bindung



### Schrock Carbene

starke  $\pi$ -Donor

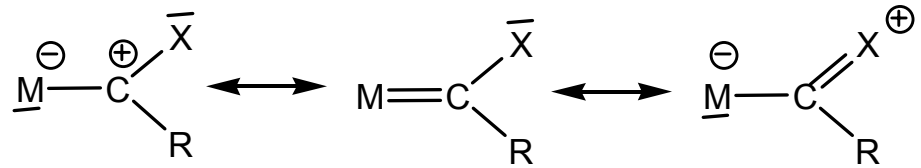
„nucleophile Carbene“



### Fischer Carbene

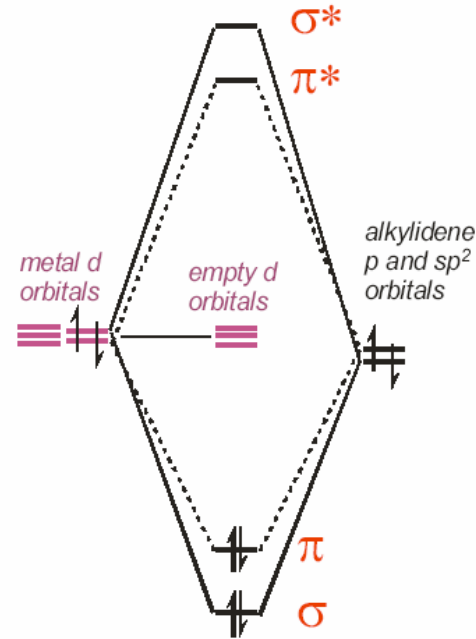
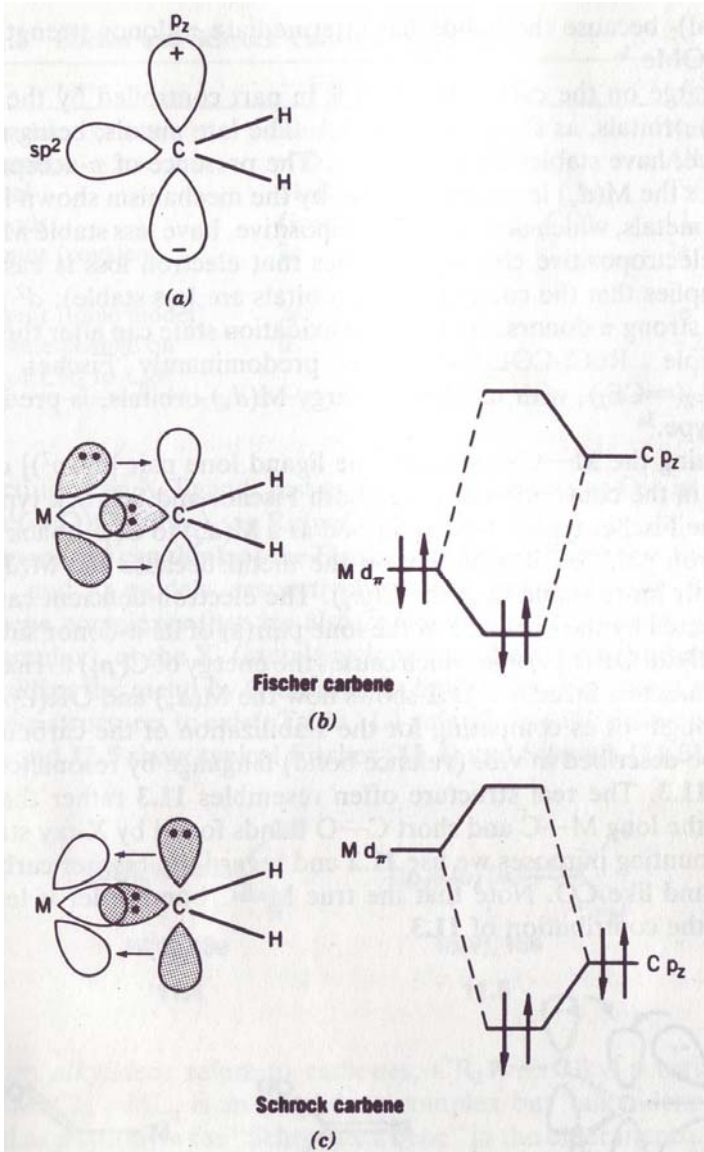
starker  $\pi$ -Akzeptor

„elektrophile Carbene“



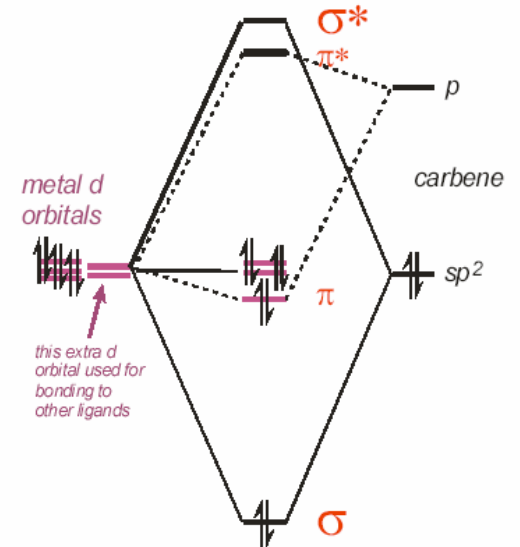
# Metallcarbene

## 1. Bindung



### Schrock alkylidene

Metal =  $d^2$   
alkylidene triplet state  
(Ta<sup>3+</sup>, Nb<sup>3+</sup>, etc)

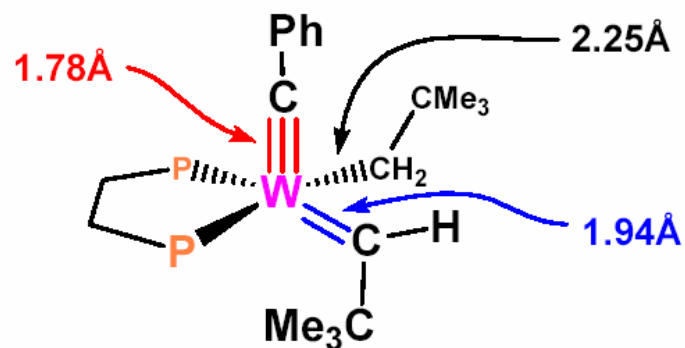
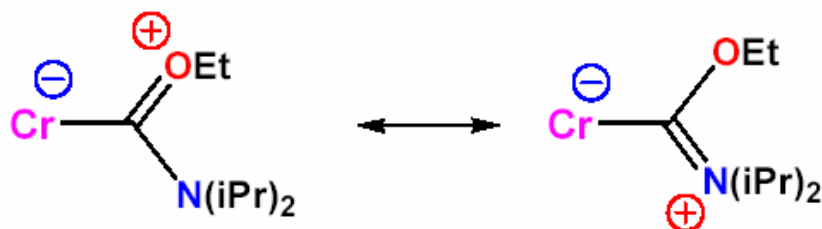
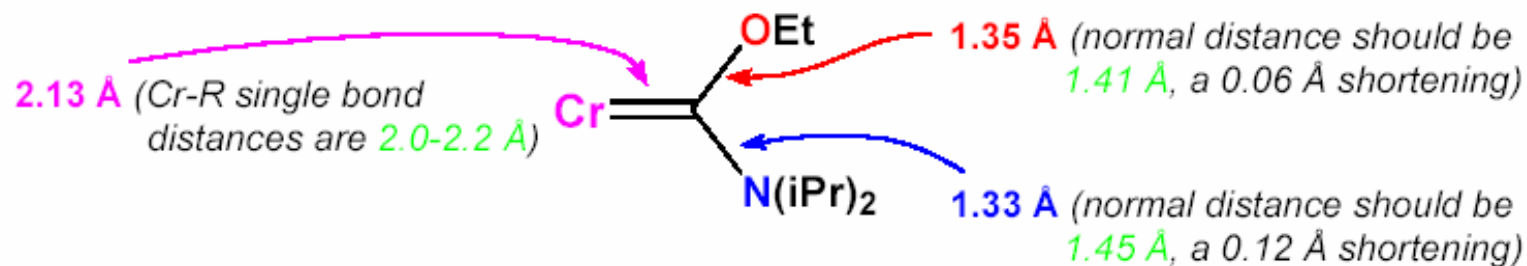


### Fischer carbene

Metal =  $d^6$   
carbene singlet state  
(Cr<sup>0</sup>, Mo<sup>0</sup>, Re<sup>+1</sup>, etc)

# Metallcarbene

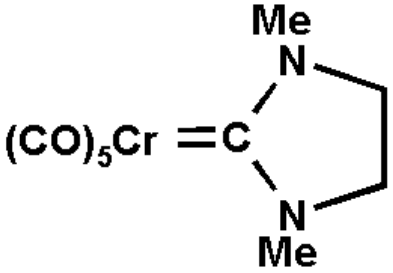
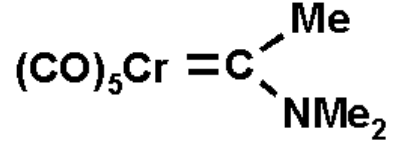
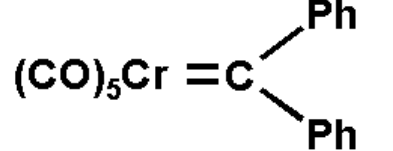
## 1. Bindung



# Metallcarbene

## 1. Bindung

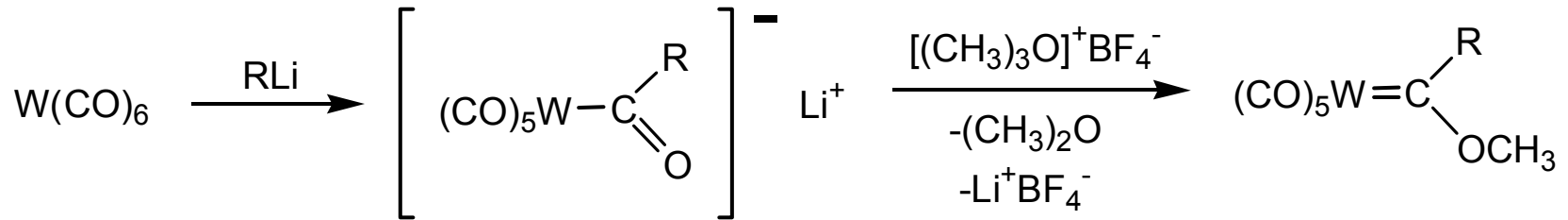
### <sup>13</sup>C-NMR-Daten von Carbenkomplexen

	$\delta$ ppm rel. TMS	Reaktivität
$\text{Cp}_2\text{TaMe}(\text{CH}_2)$	224	nu
$\text{Cp}_2\text{NbCl}(\text{CHCMe}_3)$	299	nu
	141	el
	271	el
	399	el

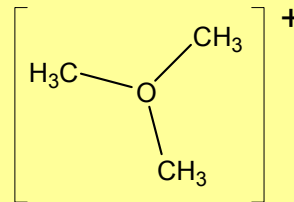
# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

„klassische“ Synthese: aus Carbonylkomplexen über Acylkomplexe



Acyl-Komplex

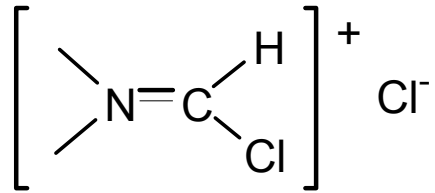


**Trimethyloxonium** –  
starkes Elektrophil  
( $\text{CH}_3^+$ -Überträger)

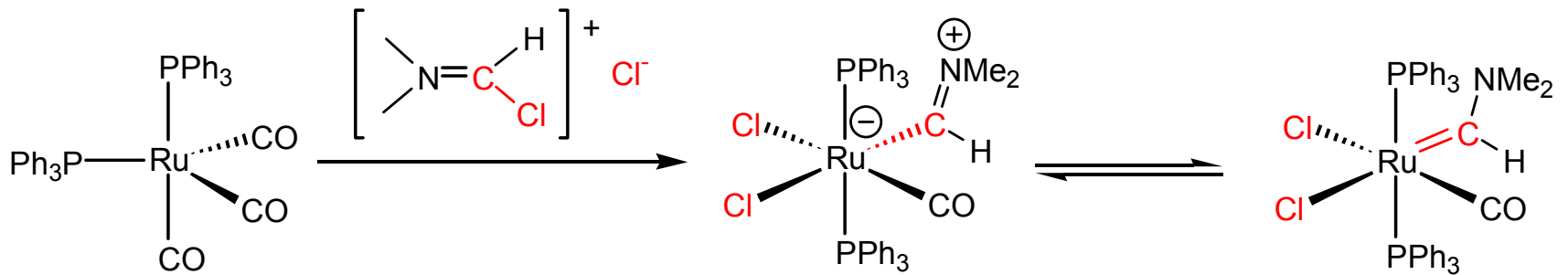
# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

Oxidative Addition von geeigneten Reagentien:



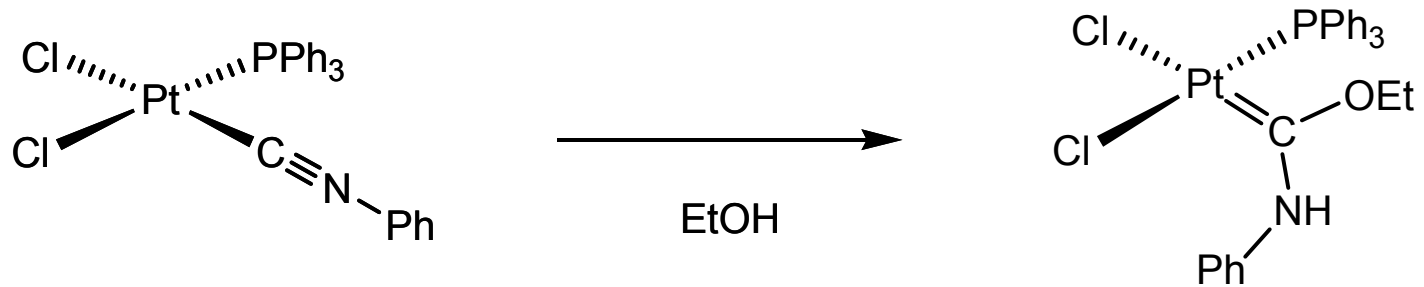
Chlormethylen-Dimethyliminium-Salze



# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

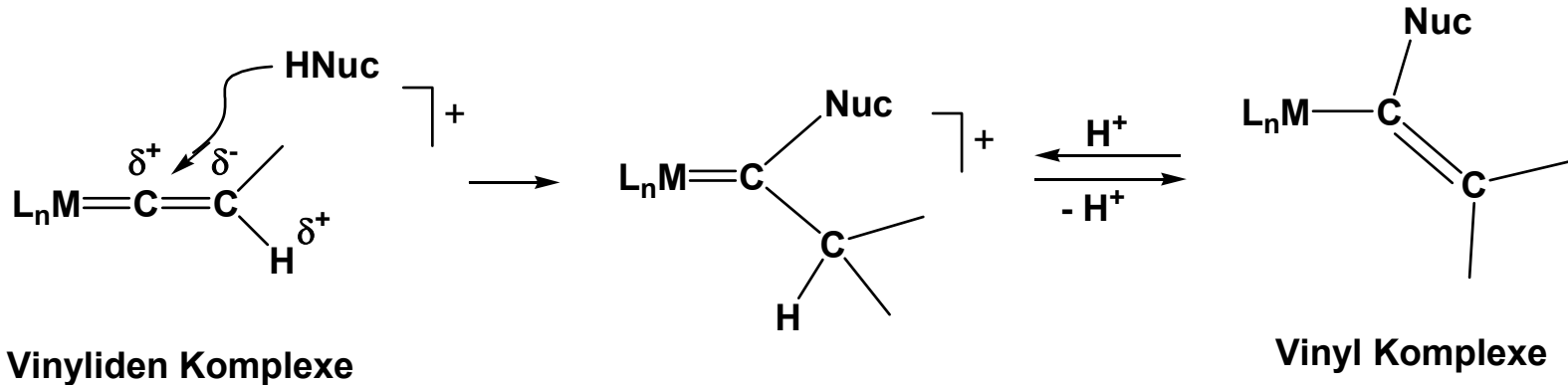
durch nucleophilen Angriff an Isonitrile:



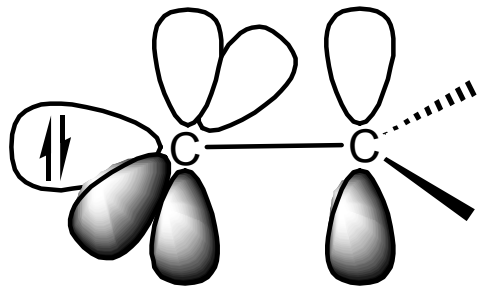
# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

durch nucleophilen Angriff an Vinyliden Komplexe und Protonierung von Vinyl Komplexen:



Nuc = OR, NR<sub>2</sub>, NHR, Cl



VINYLDENE

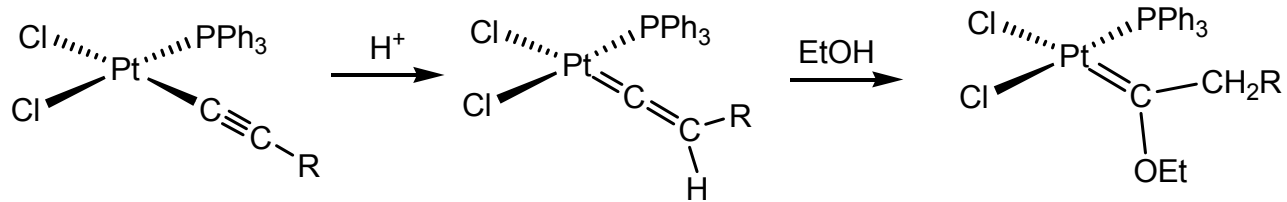
sp-hybridisierter Kohlenstoff,  
freies Elektronenpaar, ein freies  
p-Orbital ( + eines für p-Bindung  
zum sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff).

**isolobal zu Carbenen**

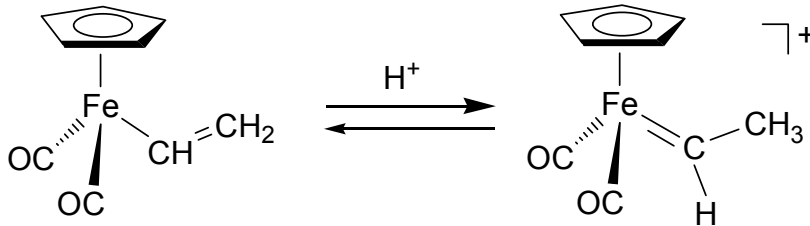
# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

durch nucleophilen Angriff an Vinyliden Komplexen:



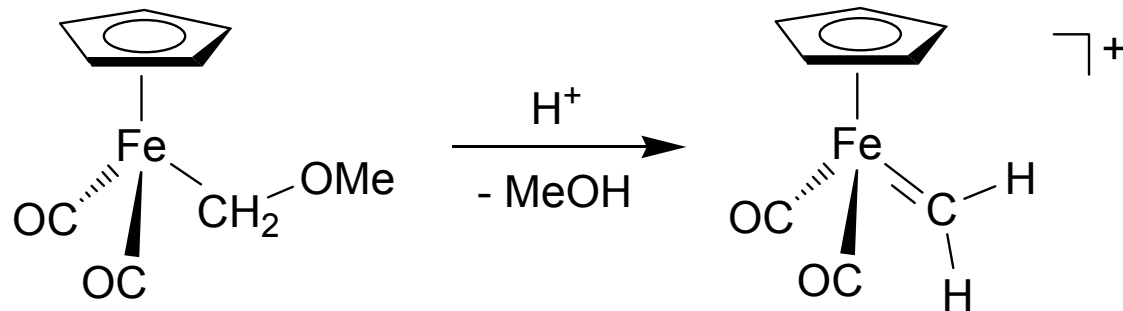
durch Protonierung von Vinyl Komplexen:



# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

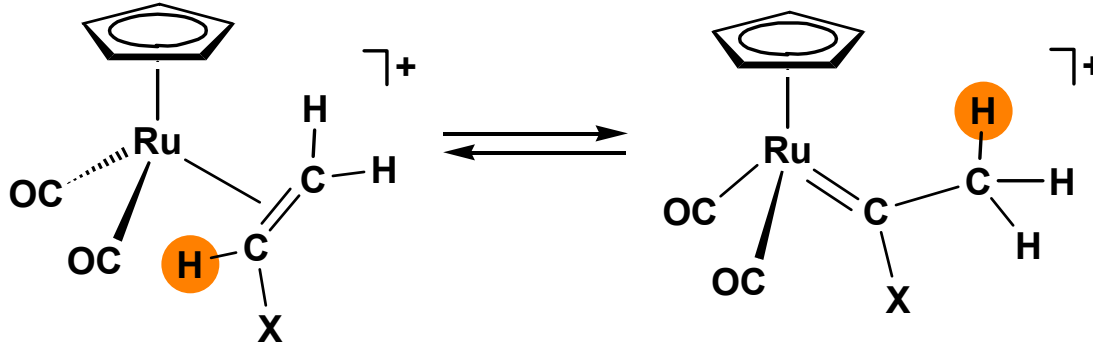
durch Protonierung von Alkylkomplexen:



# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

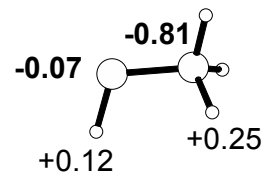
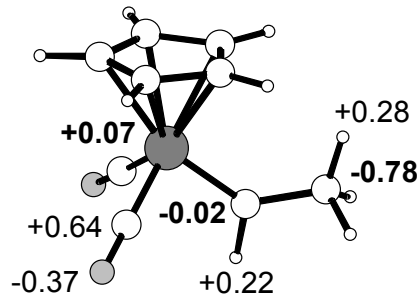
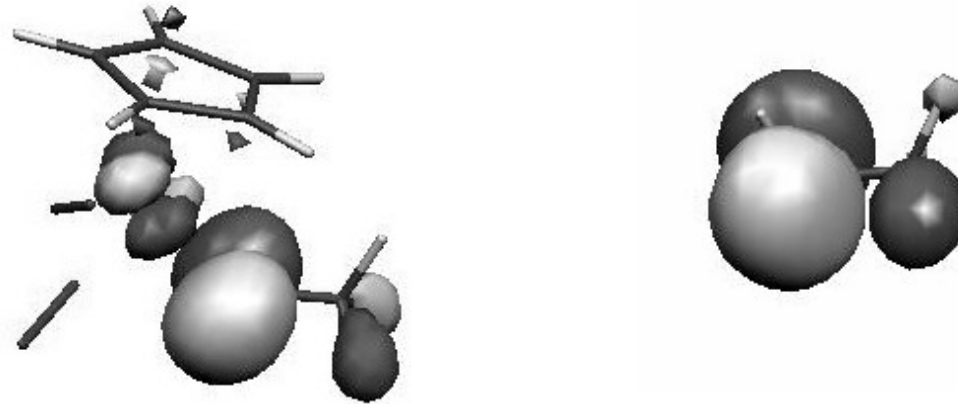
aus Alkenen, Aminen, und Iminen:



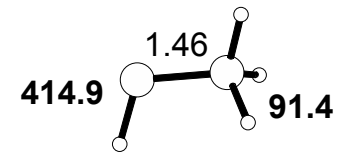
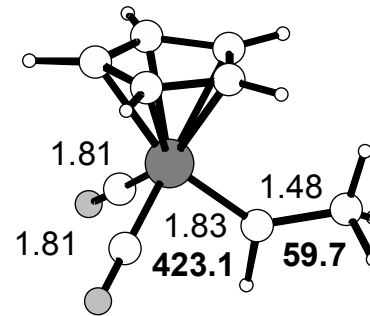
$\Delta E$  (kcal/mol): + 123 (X = H), +7.6 (X = Cl), -4.5 (X = OH), -7.0 (X = NH<sub>2</sub>)

# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien



free ethylidene

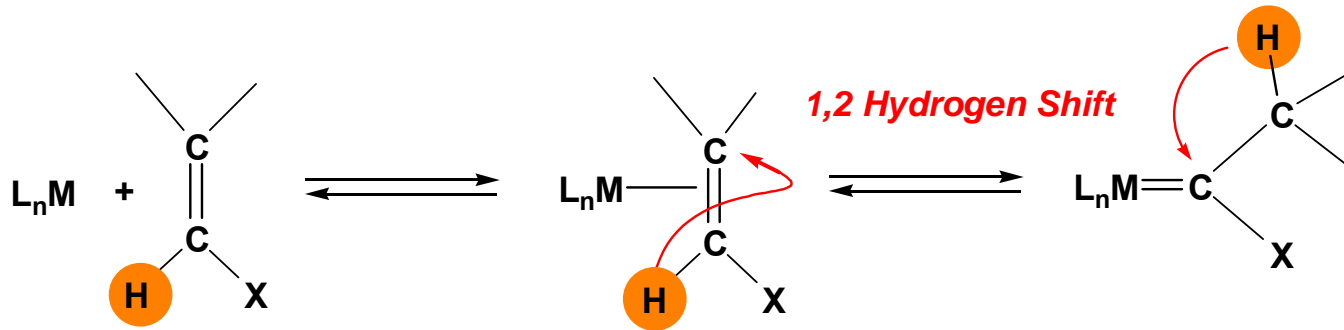


free ethylidene

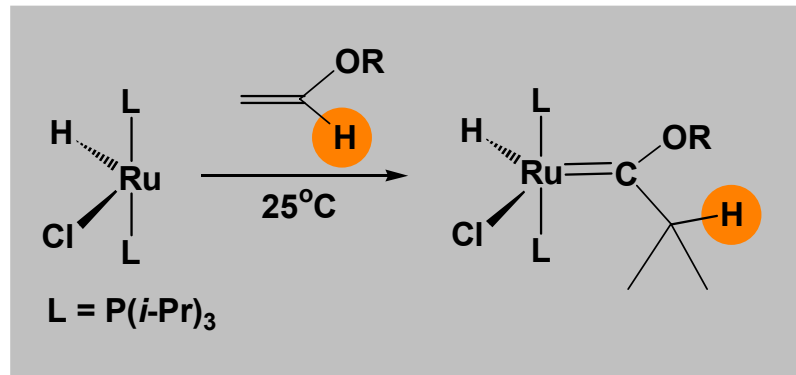
# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

aus Alkenen und Aminen:



X = e.g., OR,  $NR_2$ , NHR

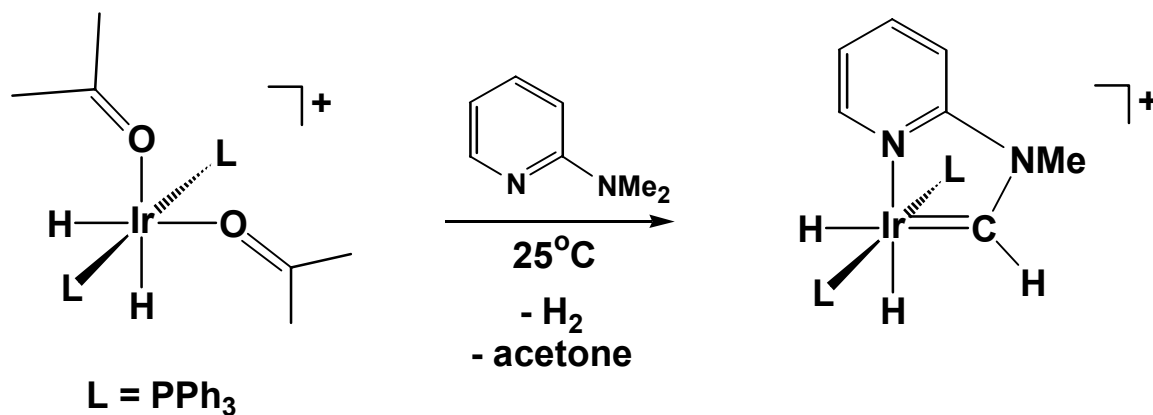


1. Insertion
2.  $\alpha$ -Elimination

# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

aus Aminen:

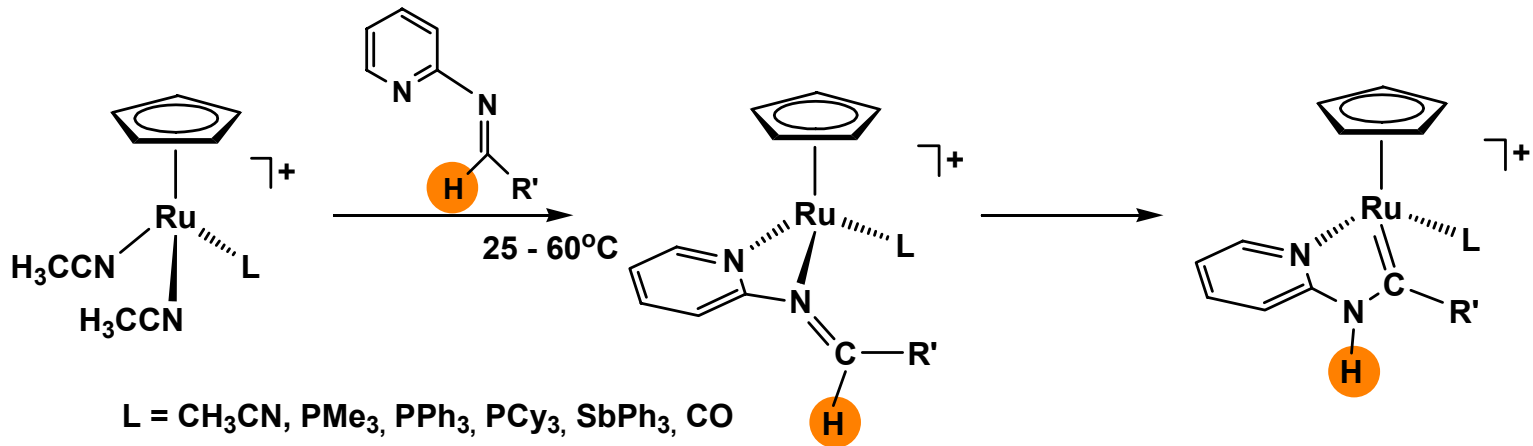
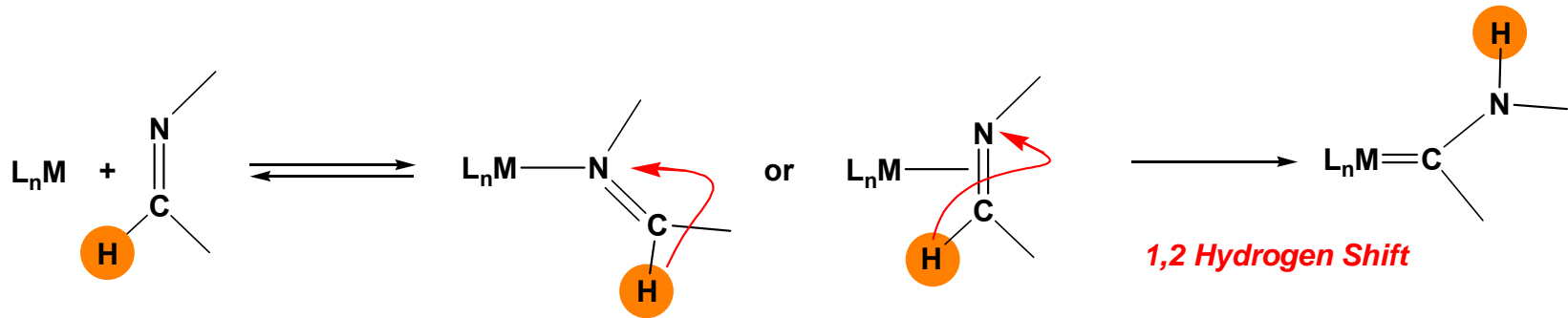


1. C-H Activation
2.  $\alpha$ -Elimination

# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

Aus Iminen



$L = CH_3CN, PMe_3, PPh_3, PCy_3, SbPh_3, CO$

$R = H, Me; R' = Ph, Naphtyl$

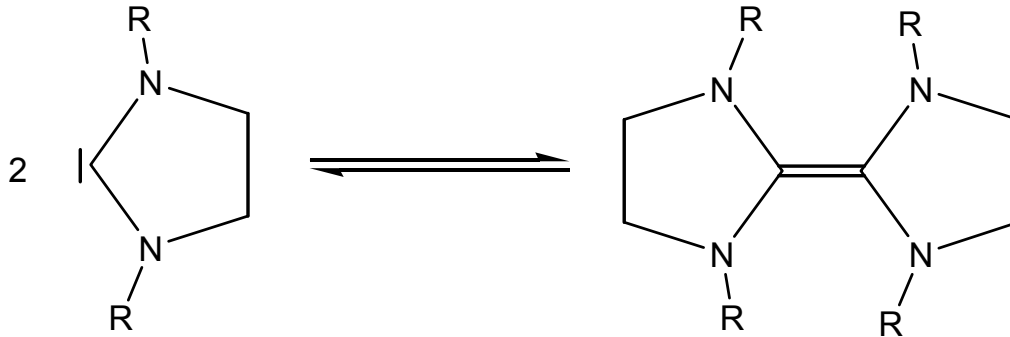
# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

aus freien Carbenen:

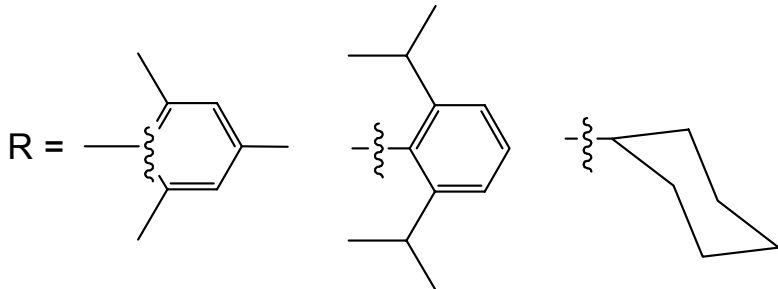
sehr stark stabilisierte freie Carbene sind isolierbar

→ Wanzlick bzw. Arduengocarbene



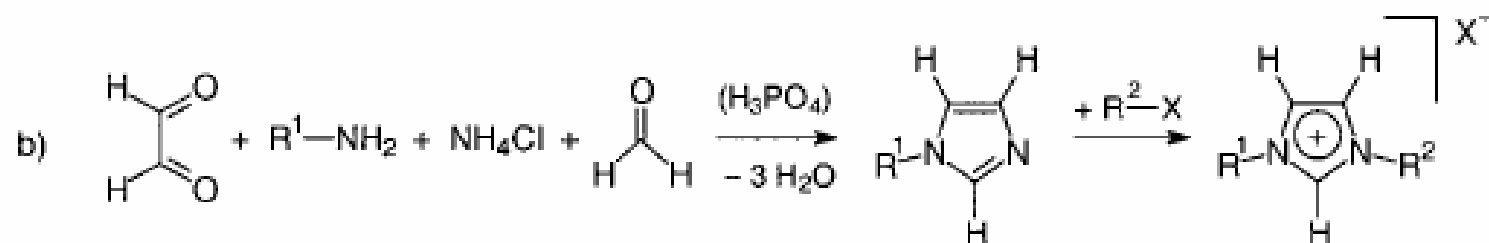
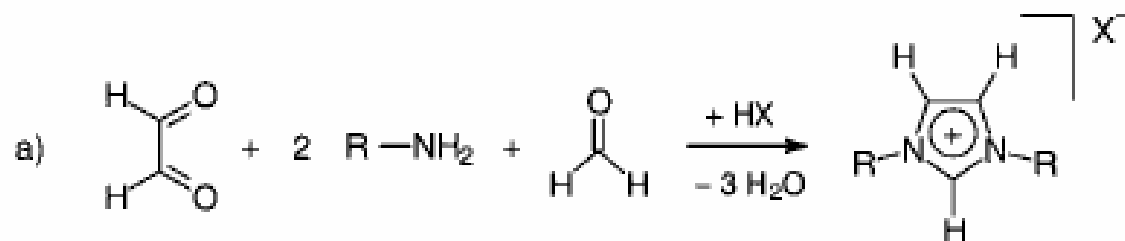
große Reste R

kleine Reste R



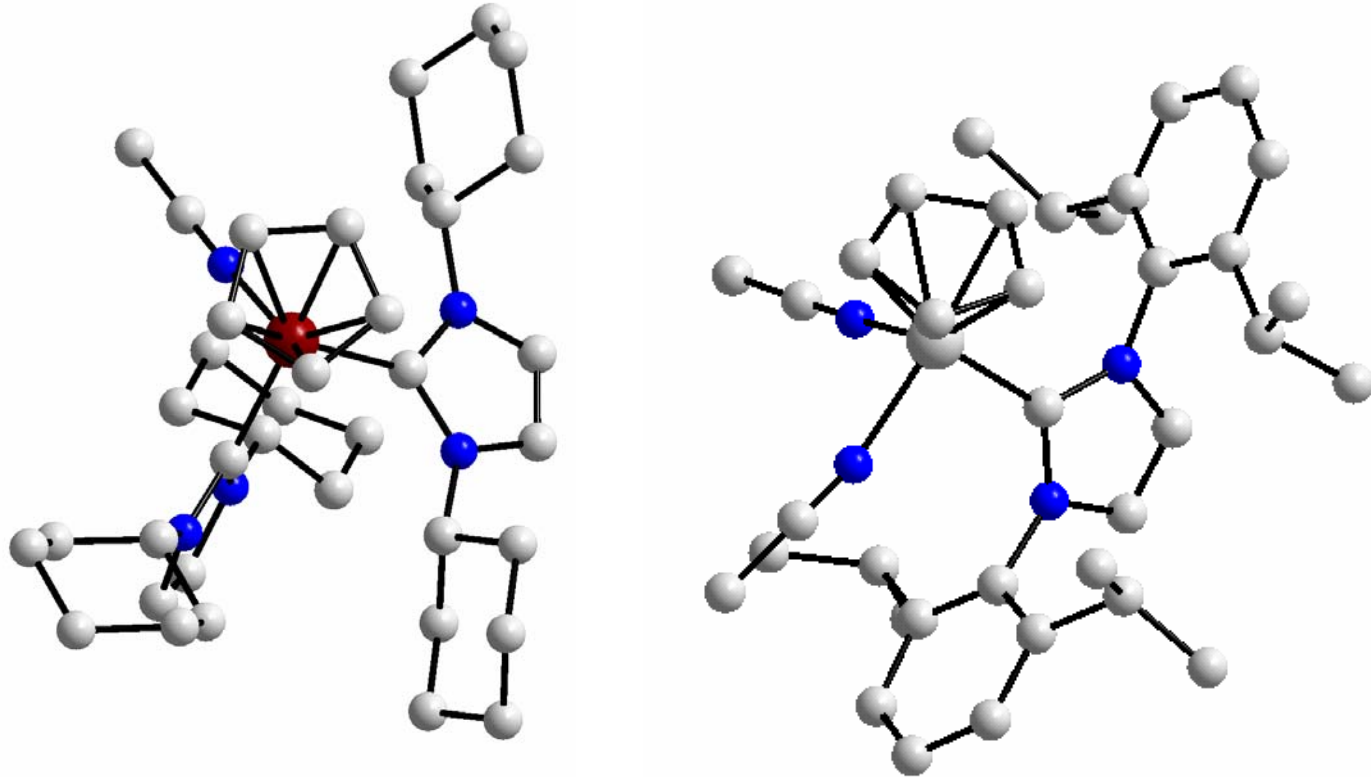
# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien



# Metallcarbene

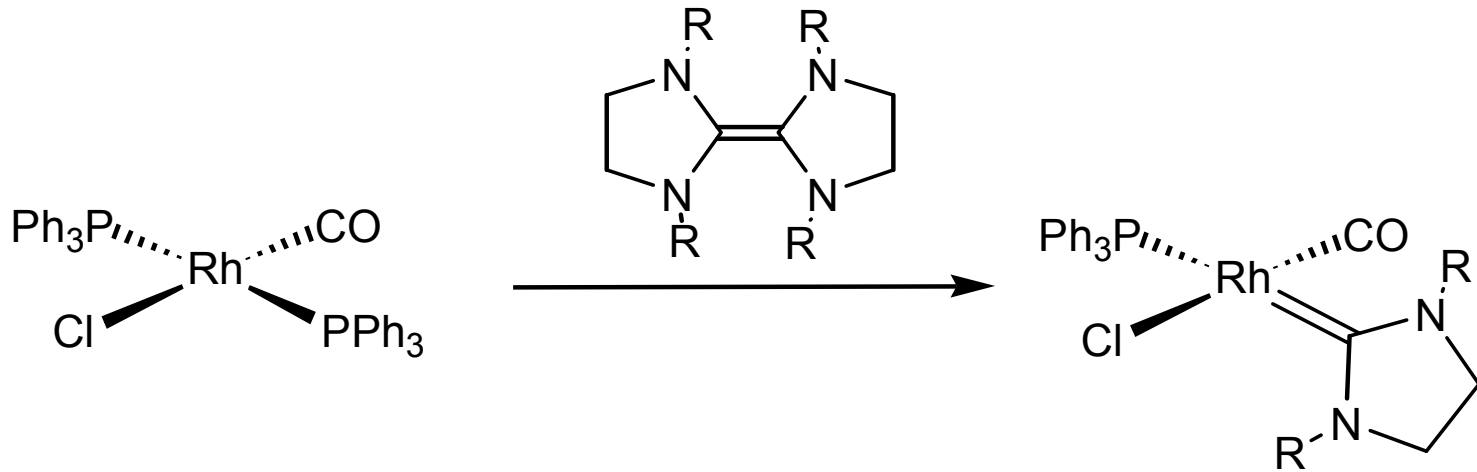
## 2. Synthesestrategien



# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

aus freien Carbenen:

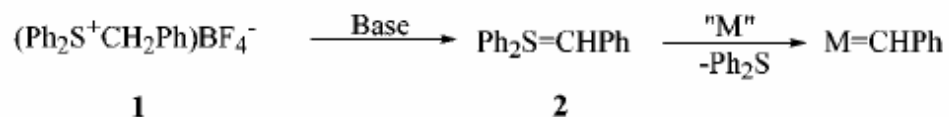


# Metallcarbene

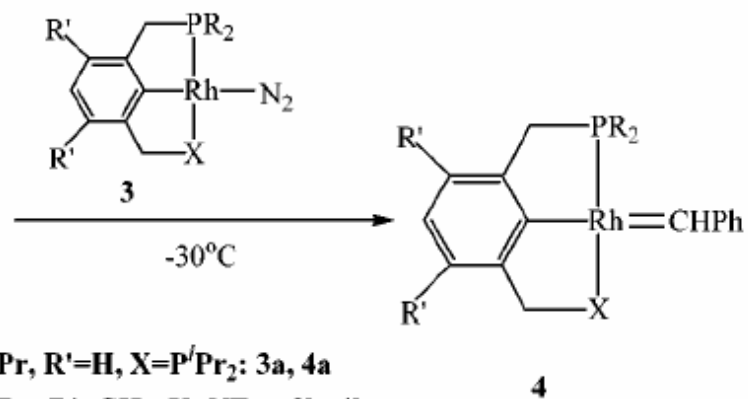
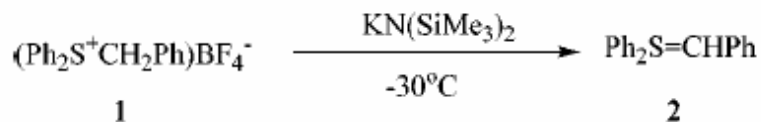
## 2. Synthesestrategien

aus freien Carbenen:

### Scheme 1



### Scheme 2



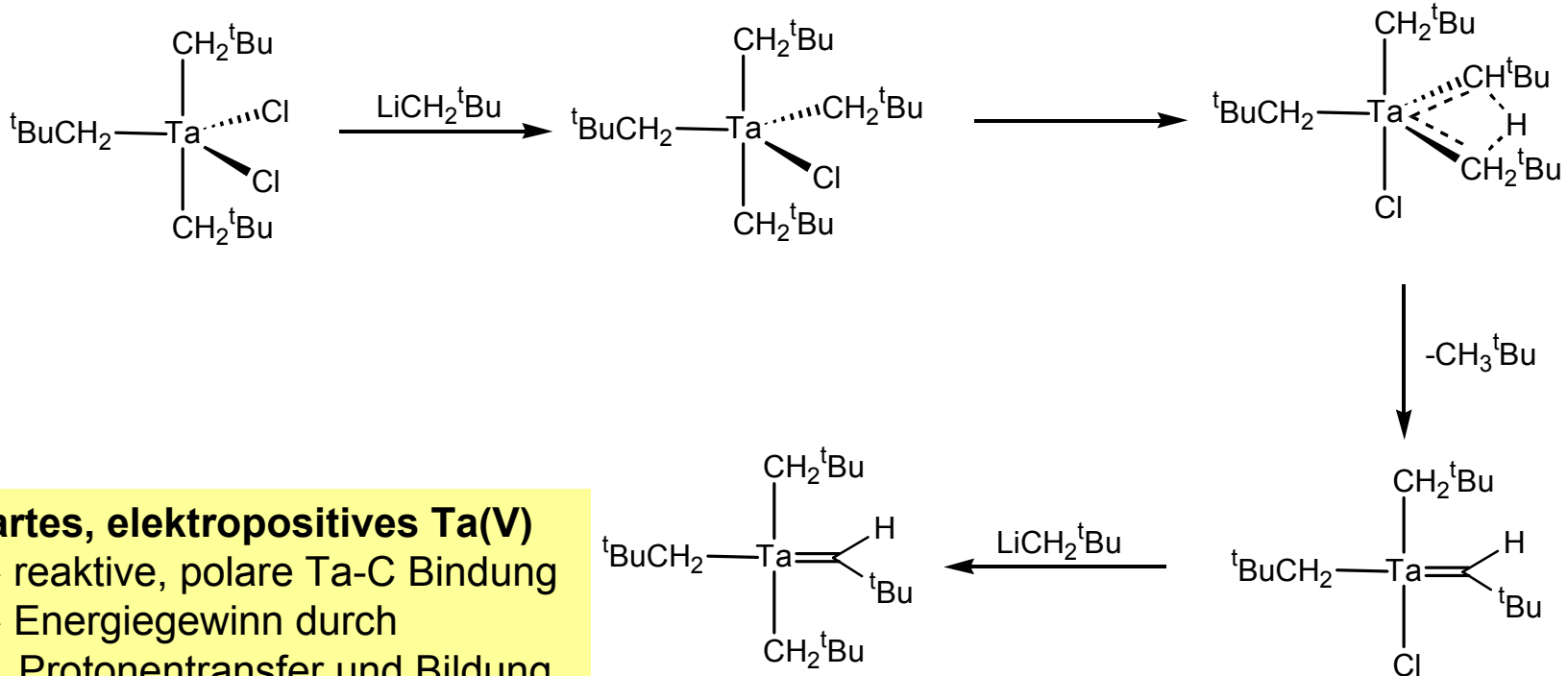
$\text{R}=\text{tPr}$ ,  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{X}=\text{P}^t\text{Pr}_2$ : **3a**, **4a**

$\text{R}=\text{tBu}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ,  $\text{X}=\text{NEt}_2$ : **3b**, **4b**

# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

„klassische“ Synthese: aus Alkylkomplexen durch  $\alpha$ -H-Abstraktion ( $\sigma$ -bond metathesis)



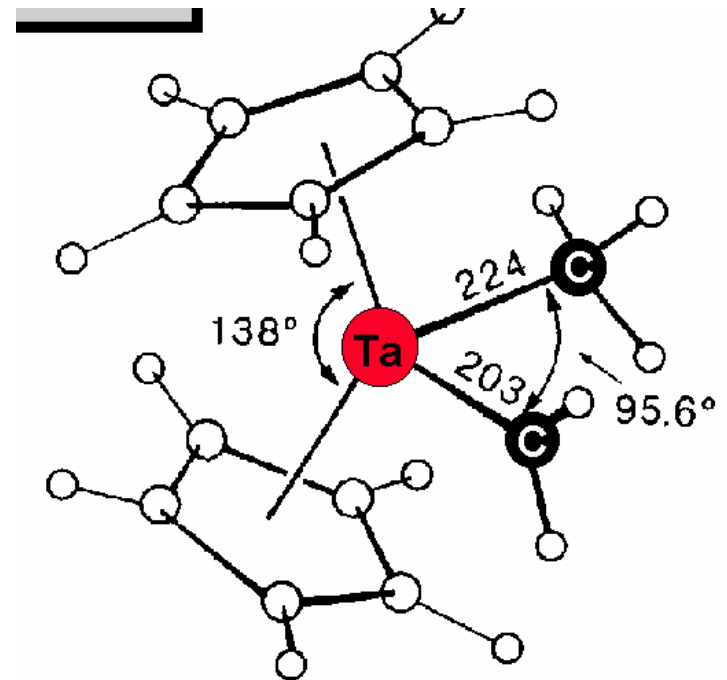
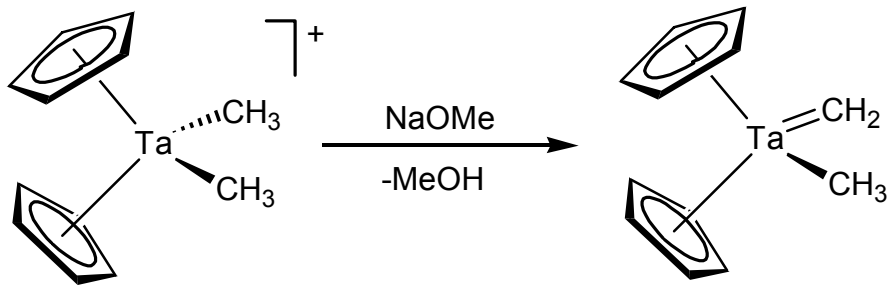
**hartes, elektropositives Ta(V)**  
→ reaktive, polare Ta-C Bindung  
→ Energiegewinn durch Protonentransfer und Bildung einer Ta-C  $\pi$ -Bindung

# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

„klassische“ Synthese: aus Alkylkomplexen durch  $\alpha$ -H-Eliminierung

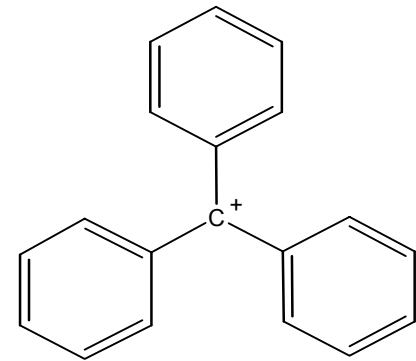
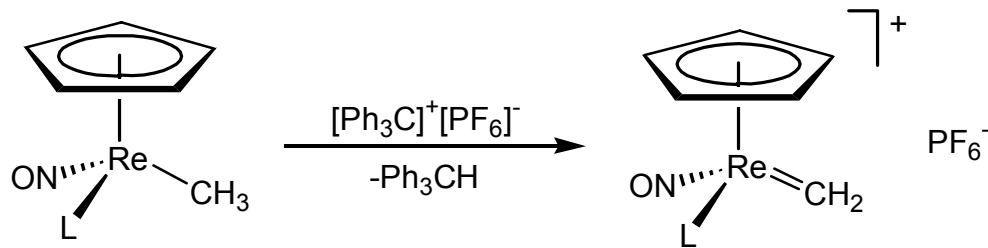
auch intermolekulare Deprotonierung möglich: kationische Komplexe und Basen



# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

durch Abstraktion eines Hydrids aus Alkylkomplexen

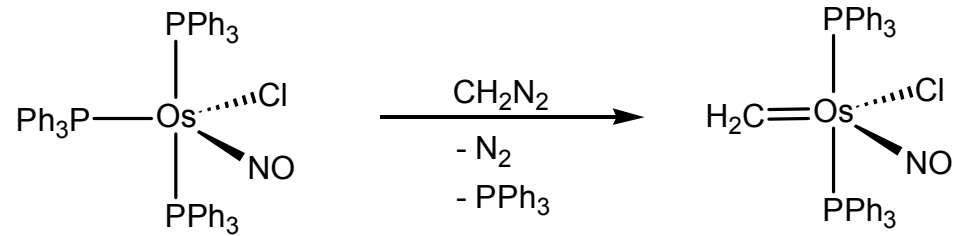


**Triphenylcarbenium(hexafluorophosphat):**  
wichtiges Reagens zur  
**HYDRIDABSTRAKTION**

# Metallcarbene

## 2. Synthesestrategien

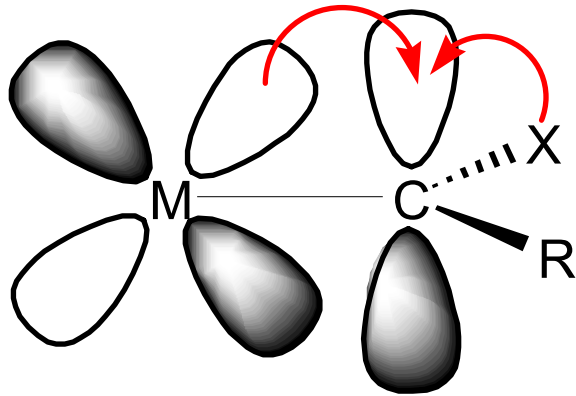
aus „freien“ Carbenen



# Metallcarbene

## 2. Reaktivität

### Fischer Carbene

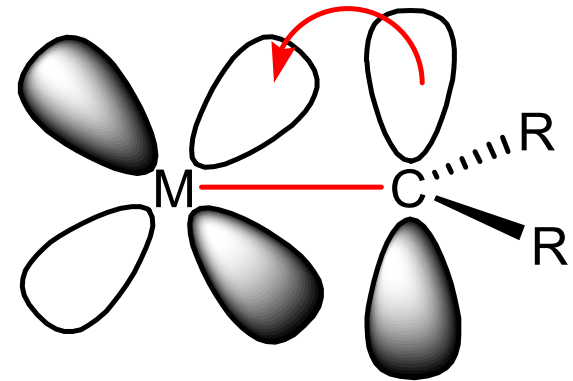


starke  $\pi$ -Akzeptoren

„elektrophile Carbene“

klassisch:  
späte Übergangscarbonylfragmente  
in niedrigen Oxidationsstufen

### Schrock Carbene



starke  $\pi$ -Donoren

„nucleophile Carbene“

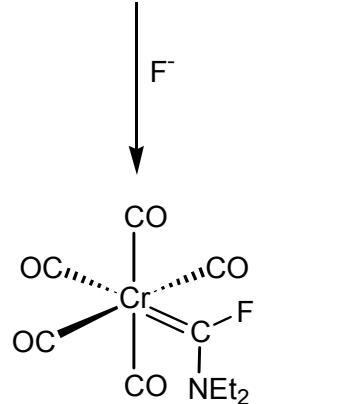
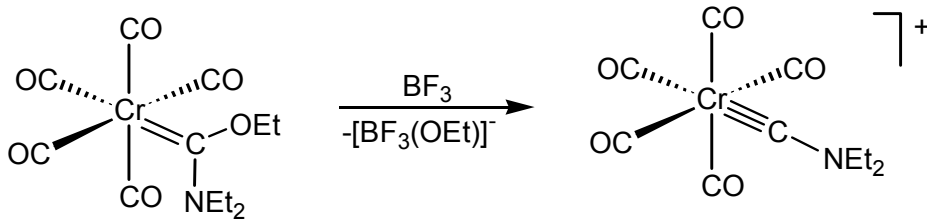
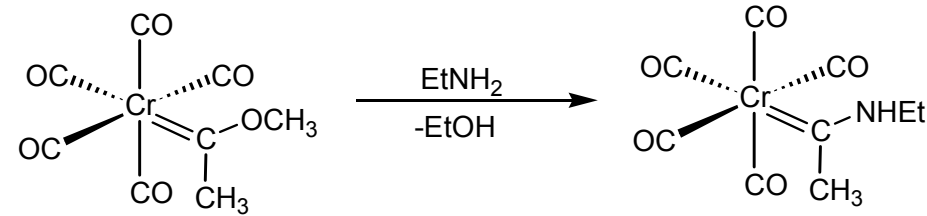
klassisch:  
frühe Übergangsmetallalkylfragmente  
in hohen Oxidationsstufen

# Metallcarbene

## 2. Reaktivität

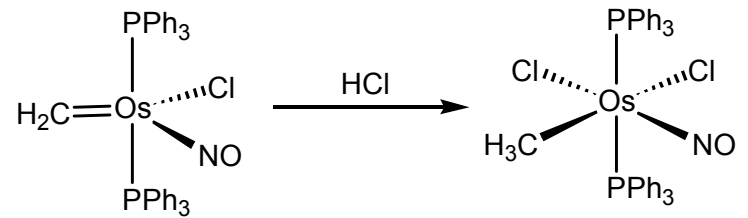
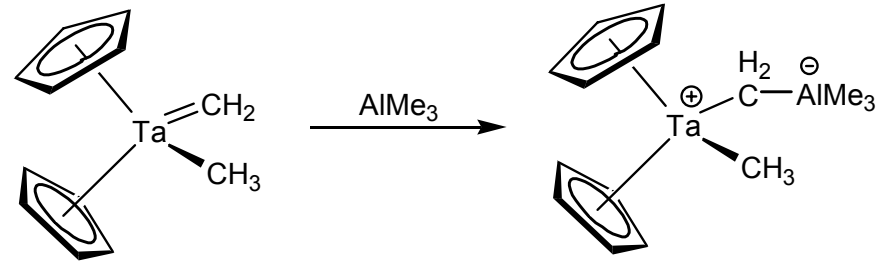
### Fischer Carbene

„elektrophile Carbene“



### Schrock Carbene

„nucleophile Carbene“

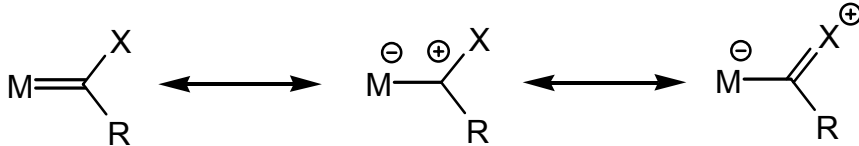


# Metallcarbene

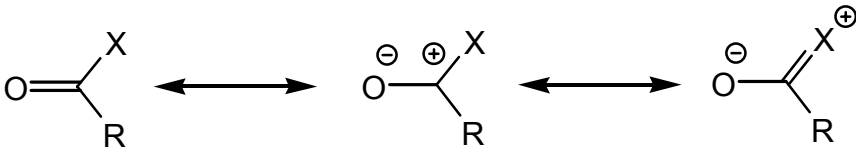
## 2. Reaktivität

### Fischer Carbene

„elektrophile Carbene“

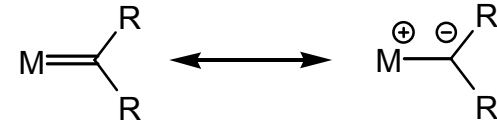


Analogie von Fischer Carben Komplexen zu Ketonen u org. Estern

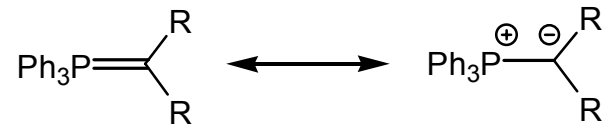


### Schrock Carbene

„nucleophile Carbene“



Analogie von Schrock Carben Komplexen zu Phosphoryliden



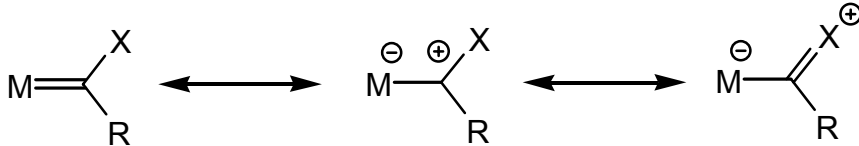
→ Wittig Reagens

# Metallcarbene

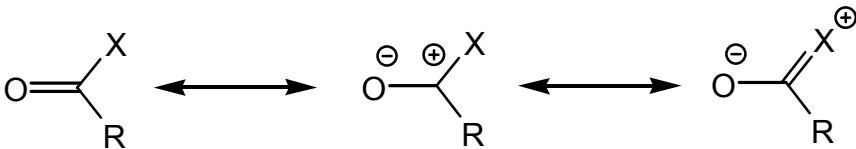
## 2. Reaktivität

### Fischer Carbene

„elektrophile Carbene“



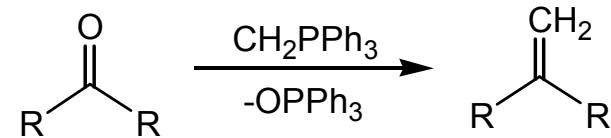
Analogie von Fischer Carben Komplexen zu organischen Carbonylverbindungen



### Schrock Carbene

„nucleophile Carbene“

Wittig Reagens: Übertragung einer Methylengruppe auf Ketone

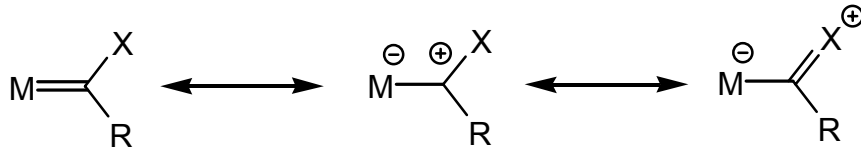


# Metallcarbene

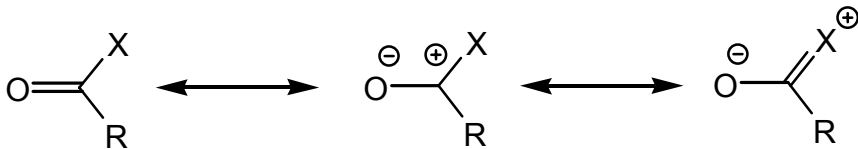
## 2. Reaktivität

### Fischer Carbene

„elektrophile Carbene“



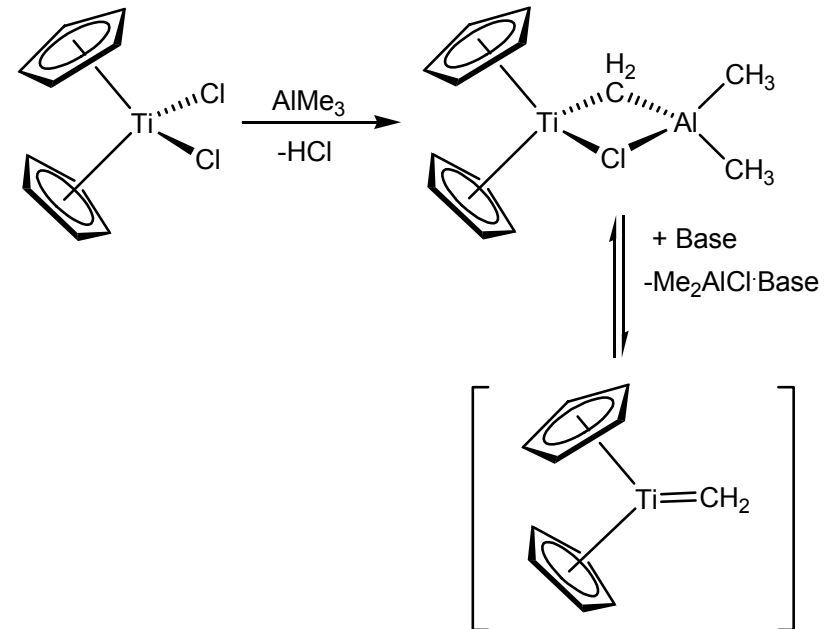
Analogie von Fischer Carben Komplexen zu organischen Estern



### Schrock Carbene

„nucleophile Carbene“

Tebbe Reagens: Übertragung einer Methylengruppe auch auf **Ester**, etc...

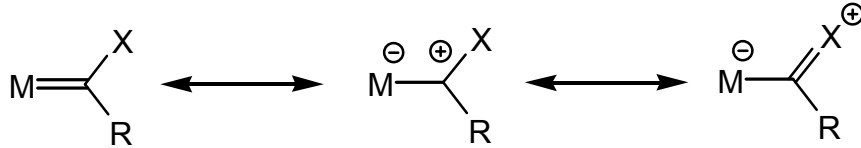


# Metallcarbene

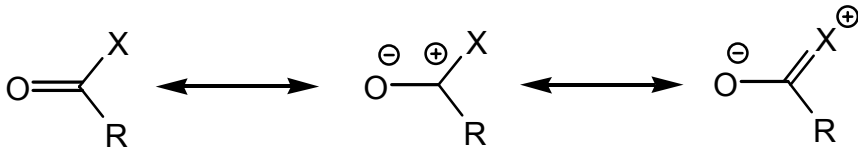
## 2. Reaktivität

### Fischer Carbene

„elektrophile Carbene“



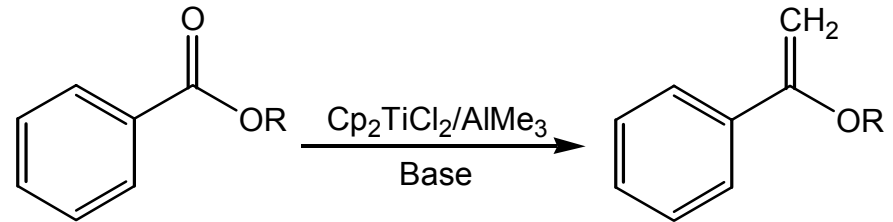
Analogie von Fischer Carben Komplexen zu organischen Estern



### Schrock Carbene

„nucleophile Carbene“

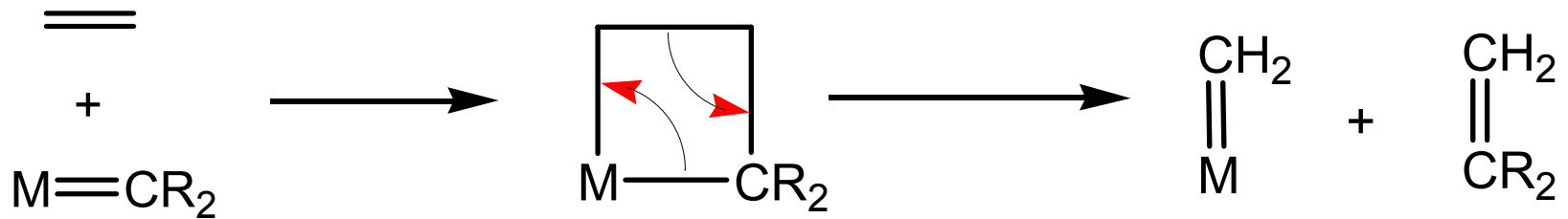
Tebbe Reagens: Übertragung einer Methylengruppe auch auf **Ester**, etc...



# Metallcarbene

## 2. Reaktivität

Reaktion mit Alkenen: [2+2] Cycloaddition und Olefinmetathese

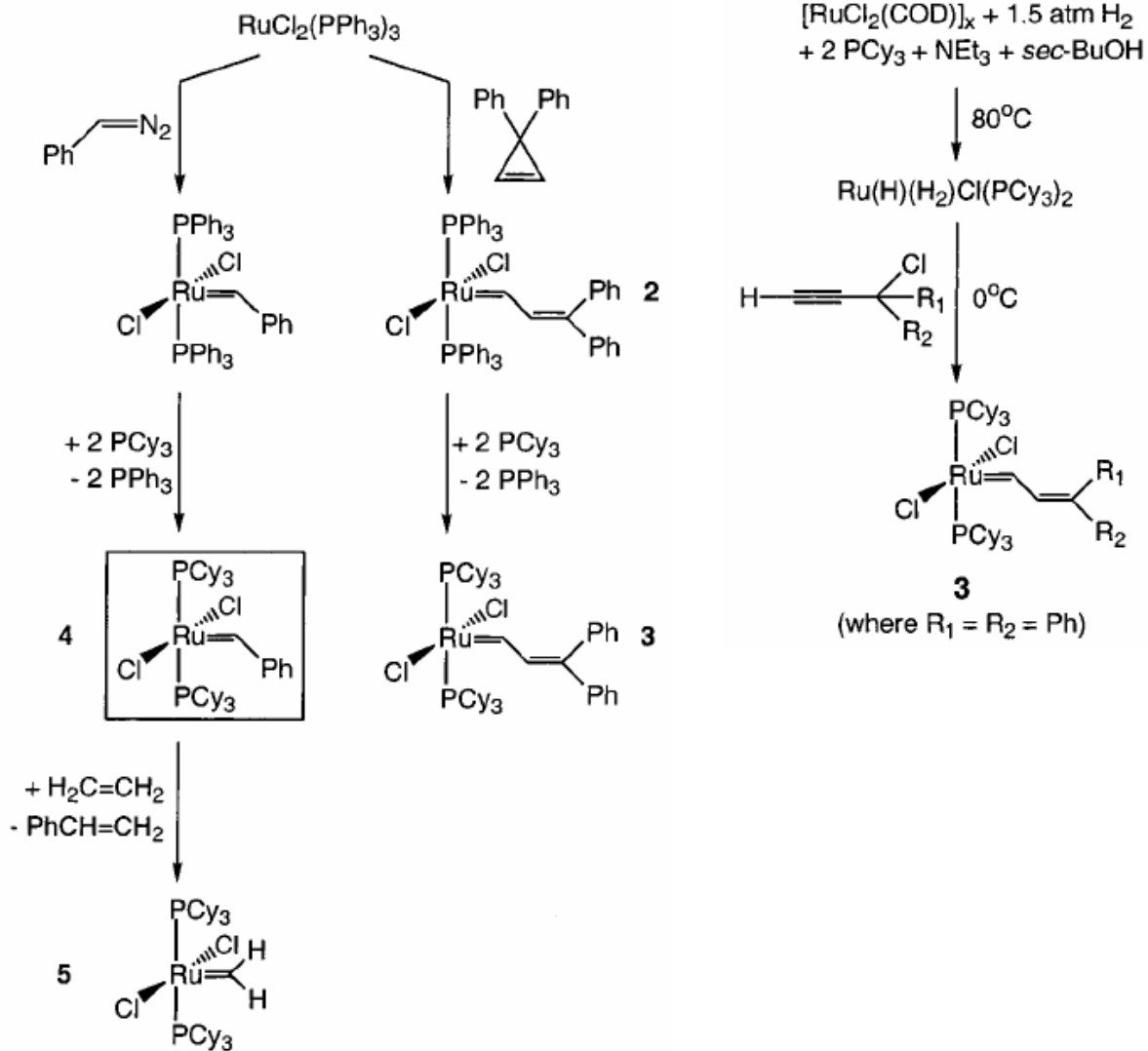


→ **homogene Katalyse !**

z. B. Herstellung von Olefinen durch Metathese, ringöffnende und ringschliessende Metathesereaktionen

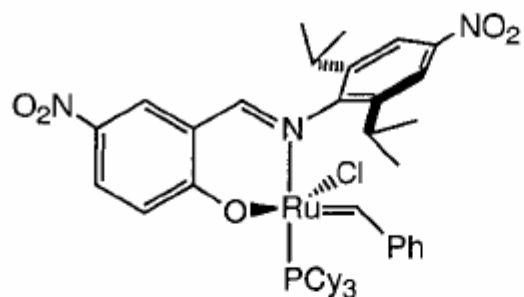
# Metallcarbene

## 2. Reaktivität (Grubbs Katalysatoren)

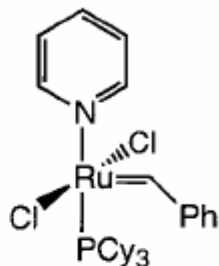


# Metallcarbene

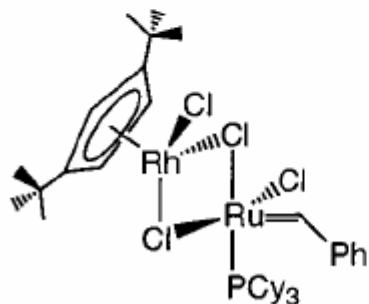
## 2. Reaktivität



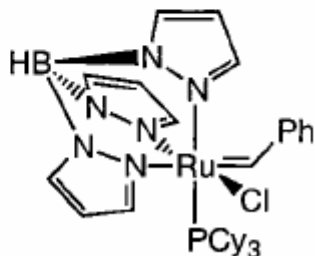
8



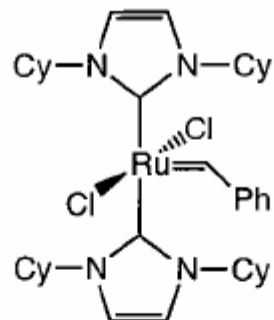
10



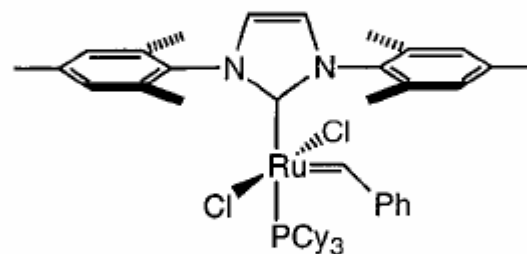
9



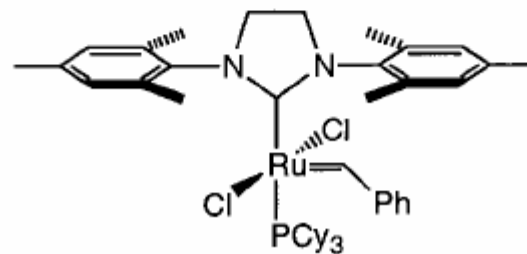
11



12



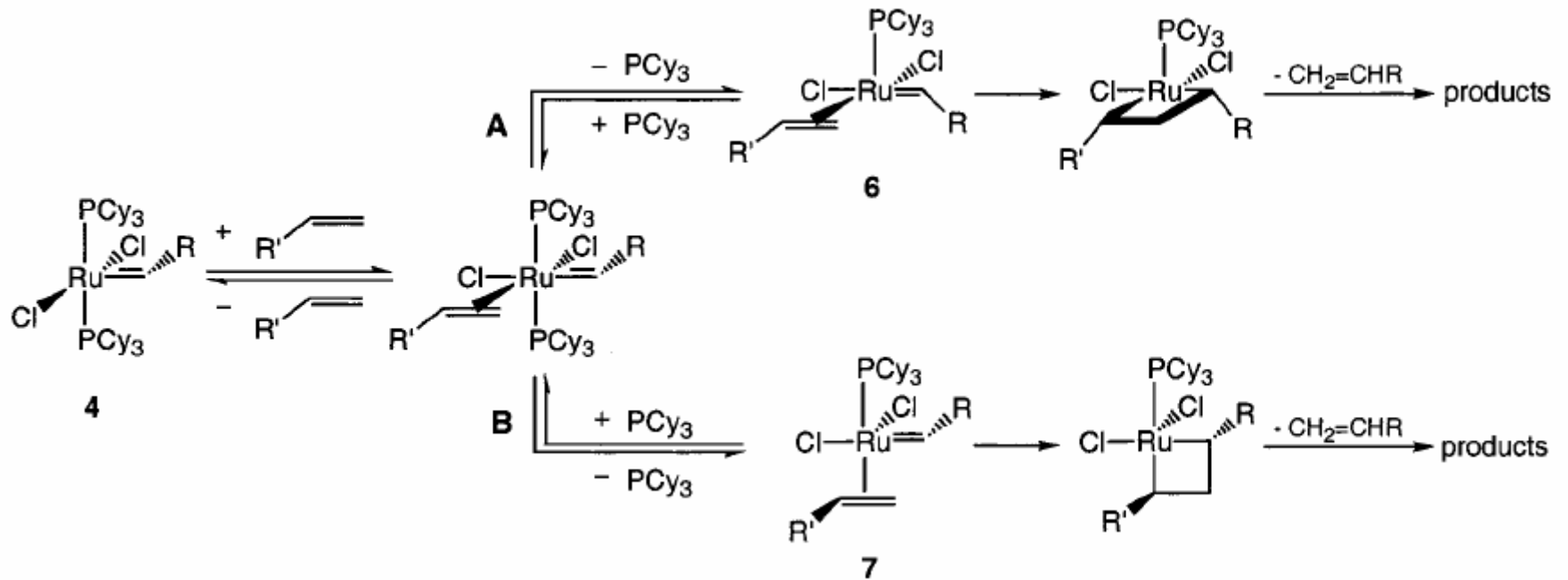
13



14

# Metallcarbene

## 2. Reaktivität



# Metallcarbene

## 2. Reaktivität

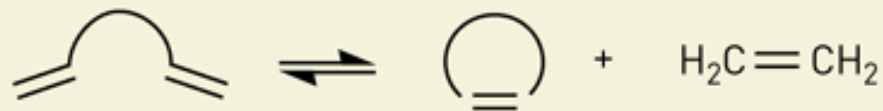
### BASICS

Reactions are reversible

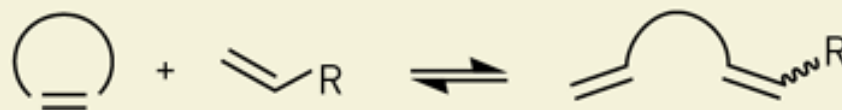
Cross-metathesis



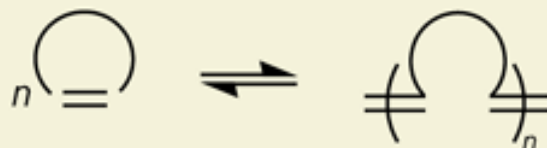
Ring-closing metathesis



Ring-opening metathesis



Ring-opening metathesis polymerization

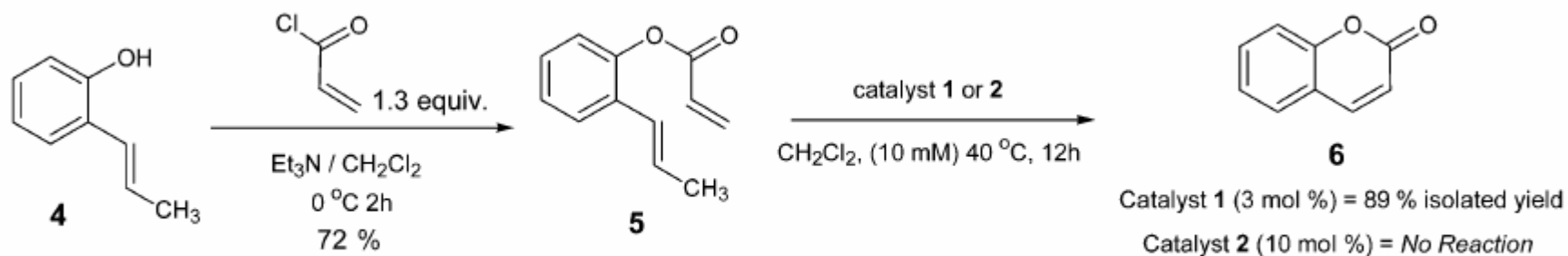
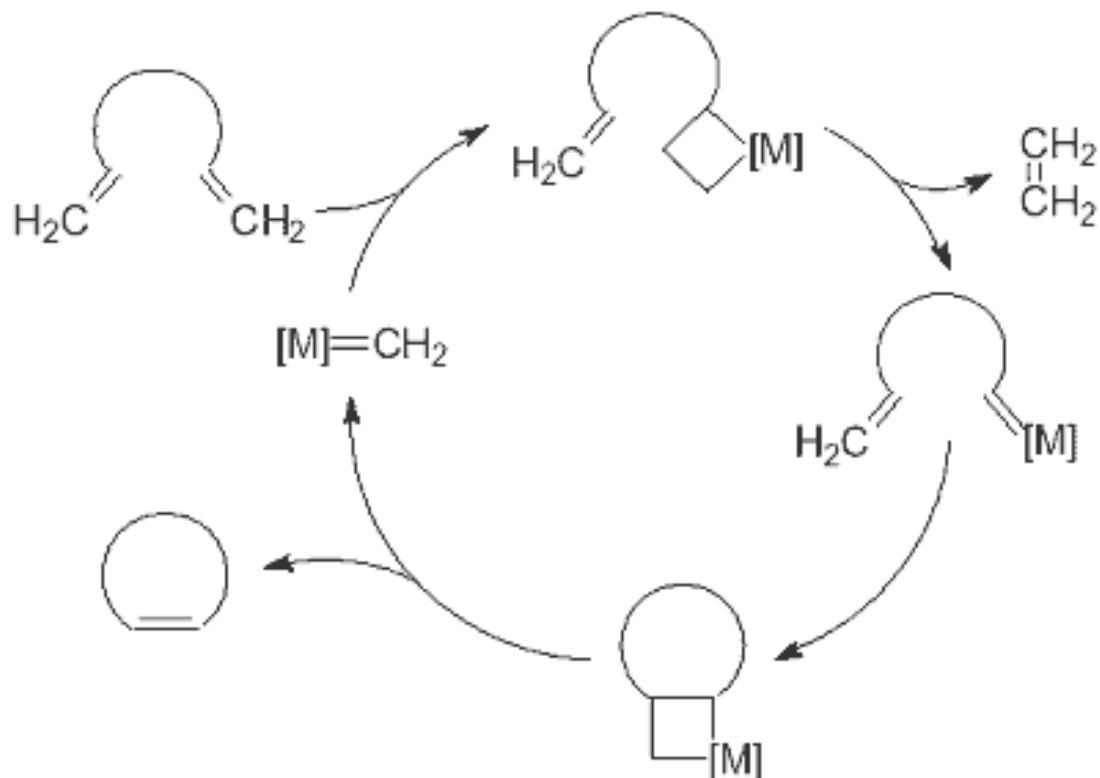


Acyclic diene metathesis polymerization



# Metallcarbene

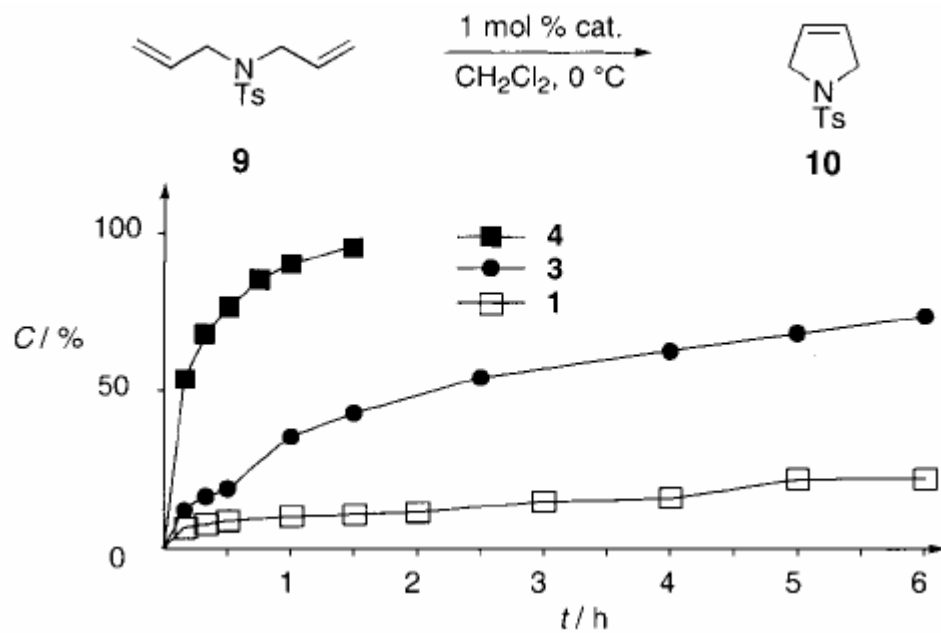
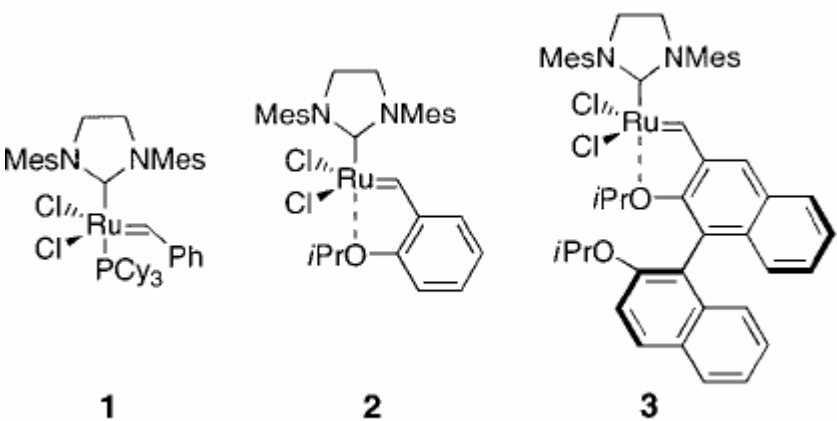
## 2. Reaktivität



Scheme 4 Synthesis of a coumarin by RCM.

# Metallcarbene

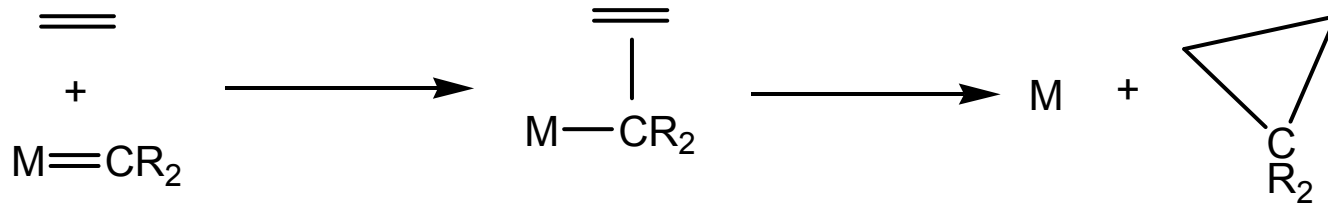
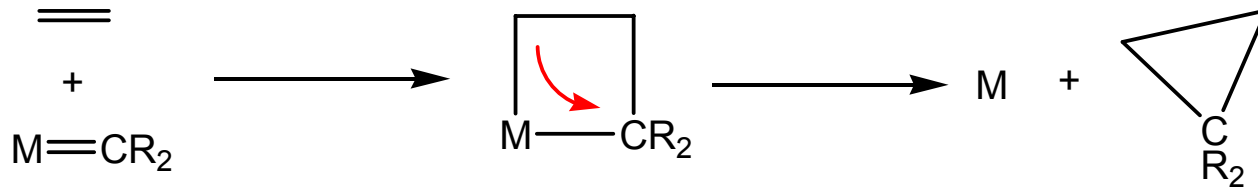
## 2. Reaktivität





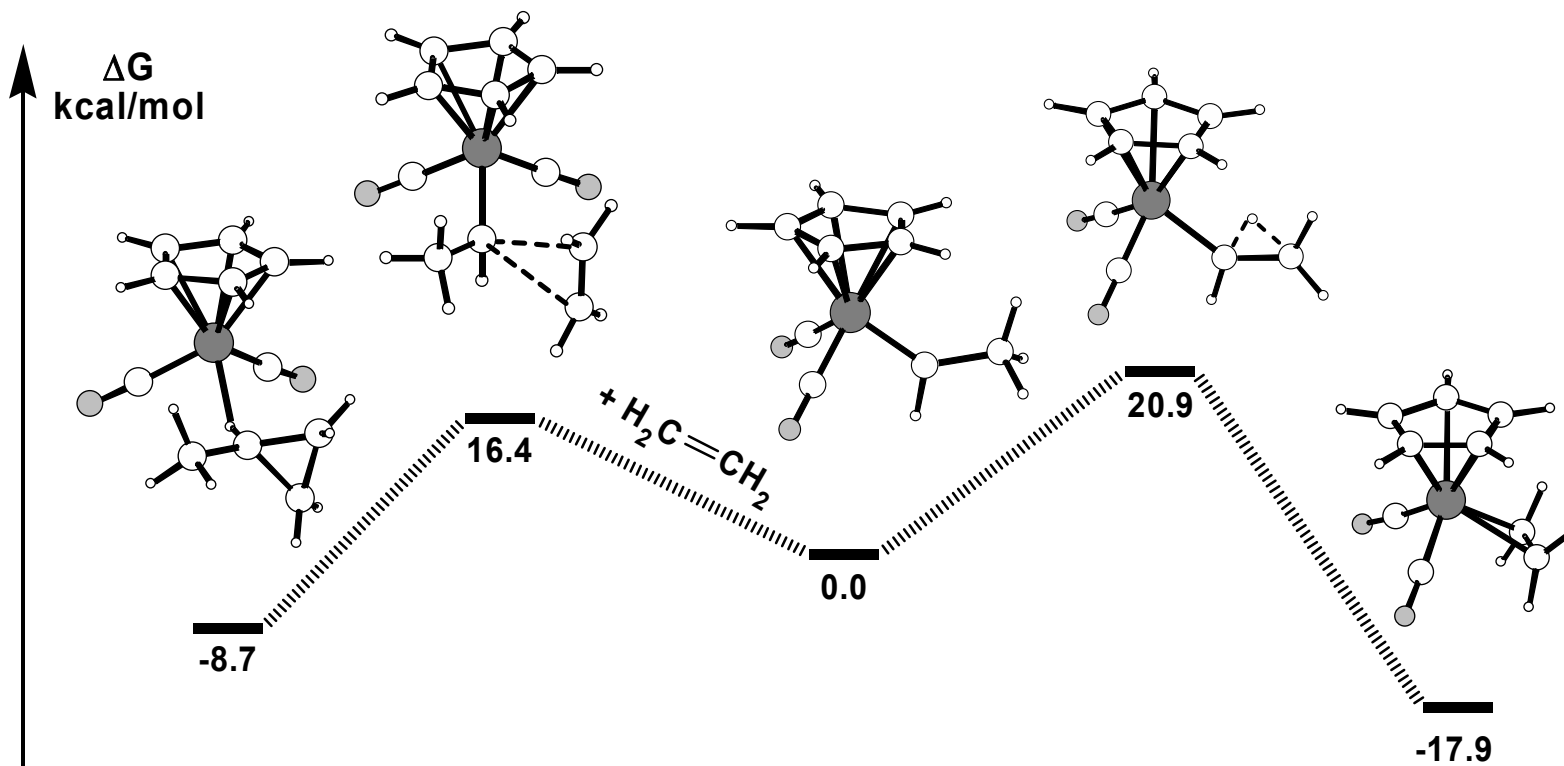
# Metallcarbene

## Cyclopropanierung



## 2. Reaktivität

### Cyclopropanierung



## **Metallcarbine**

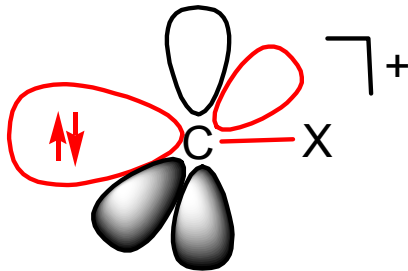


# Metallcarbine

## 1. Bindung

### CH<sup>+</sup>:

- einfach positiv
- 2-Elektronen Donor
- $\sigma$ -Donor,  $\pi$ -Akzeptor

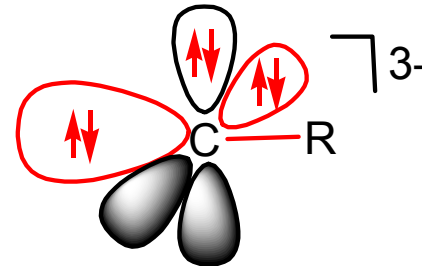


X = Cl, Br, NR<sub>2</sub>, etc.

sp-hybridisierter Kohlenstoff,  
freies Elektronenpaar, zwei freie  
p-Orbitale.

### CH<sup>3-</sup>:

- 6-Elektronen Donor
- $\sigma$ -Donor,  $\pi$ -Donor



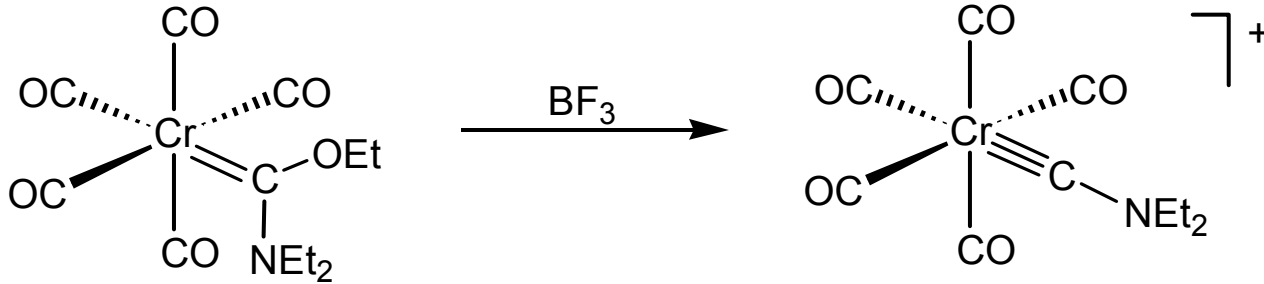
R = Alkyl, Aryl, etc.

sp<sup>3</sup>-hybridisierter Kohlenstoff,  
drei freie Elektronenpaare

# Metallcarbine

## 2. Synthesestrategien

klassisch: aus Fischer Carbene mit starken Elektrophilen

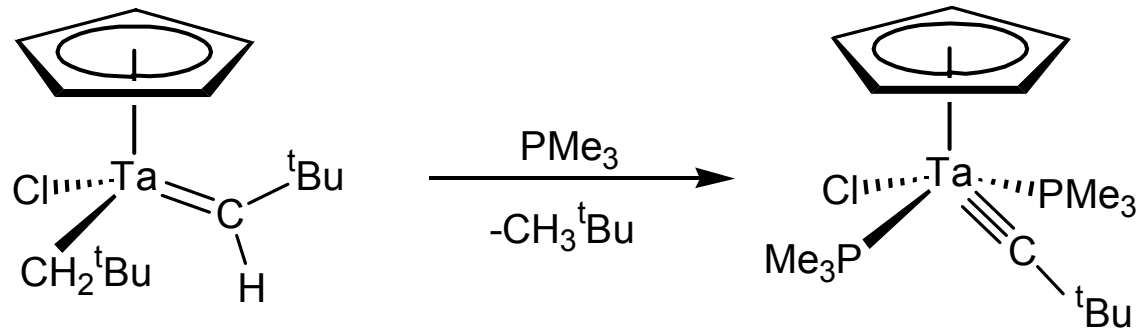


**elektrophiler** Carbin Kohlenstoff  
(vgl. Fischer Carbene)

# Metallcarbine

## 2. Synthesestrategien

klassisch: aus Schrock Carbenen mit starken Donoren oder Basen



# Metallcarbine

## 3. Reaktionen

→ elektrocyclische Reaktionen: Acetylenmetathese

