

A) Organometall-Verbindungen: Struktur, Synthese, Reaktionen

Vier Grund-Reaktionstypen der Organischen Chemie

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| a) Substitution (S): | $a + b-c \rightarrow a-b + c$ |
| b) Addition (Add): | $a + b-c \rightarrow a-b-c$ |
| c) Eliminierung (E): | $a-b-c \rightarrow a-b + c$ |
| d) Umlagerung (U): | $a-b-c \rightarrow a-c-b$ |

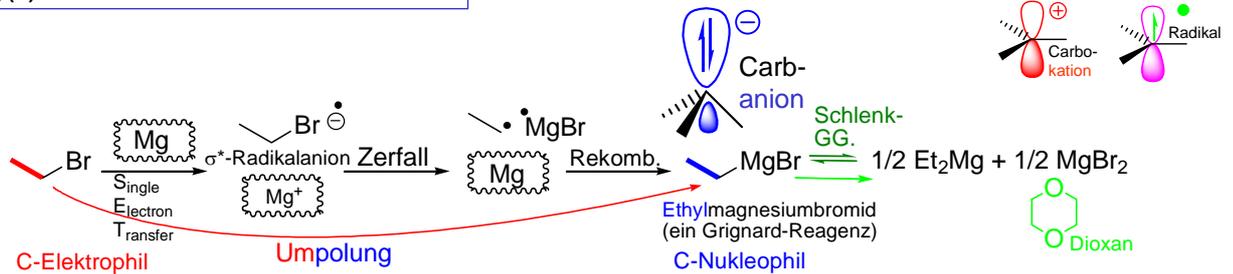
a, b, c:
Atome oder
Gruppen
in Molekülen

Drei Grund-Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie

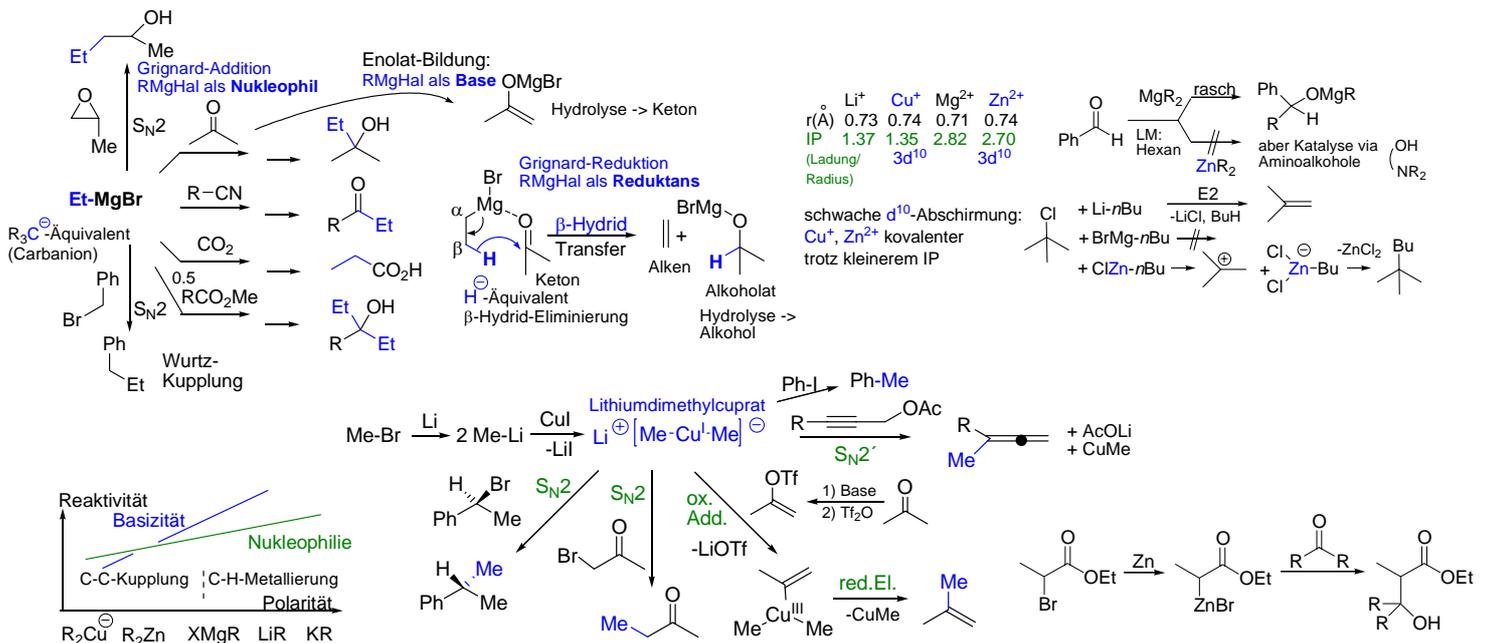
- radikalisch z.B. radikalische Substitution (S_R)
- polar z.B. elektrophile aromatische Substitution ($S_{A,EI}$)
- pericyclisch z.B. Diels-Alder-Cycloaddition ($[4+2]$ -CycloAdd.)



Victor Grignard
1871- 1935



- Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen sind *meist* sehr polar: $\text{M}-\text{CR}_3 \leftrightarrow \text{M}^{(+)} \text{ } ^{-} \text{CR}_3$ "Carbanion"
- besonders für sehr elektropositive Alkali- und Erdalkali-Metalle liegen quasi "Carbanionen" vor
z.B. in Butyllithium: BuLi ; Ethylmagnesiumbromid: EtMgBr (ein Grignard-Reagenz)
- Synthese: Halogenalkane werden mit Erdalkalimetallen umgesetzt: $\text{R-Hal} + \text{Mg} \rightarrow \text{R-MgHal}$
da hierbei das elektrophile C-Atom in R-Hal zu einem nukleophilen C-Atom umgewandelt wird, spricht man von einer "UMPOLUNG" [elektrophil = Elektronen (-)-liebend nukleophil = Kern (+)-liebend]
- Organometall-Verbindungen reagieren quasi wie "Carbanionen", mit elektrophilen C-Atomen, z.B. in Carbonylsystemen, bilden sich neue C-C-Bindungen:
 $\text{R-MgHal} + \text{Me}_2\text{C=O}$ (Aceton) $\rightarrow \text{Me}_2\text{RC-OMgHal}$, Hydrolyse zu $\text{Me}_2\text{RC-OH}$.
- Organometall-Verbindungen sind aber nicht nur sehr nukleophil (s.o.) sondern auch sehr starke Basen (Enolat-Bildung) und starke Reduktionsmittel (Grignard-Reduktion).



- Additionen von C-Nukleophilen (Metallorg.-Reagenzien) an "prochirale" Carbonylsysteme oder Oxirane (S_N2 -Mech.) liefern racemische Gemische enantiomerer Alkohol_{(at)e}.
- Cuprate gehen bevorzugt nukleophile Substitutionen (S_N2 - und Ox.Add/Red.El-Mech.) ein und neigen weniger zu Deprotonierungen (Metallierungen) und 1,2-Additionen als die hochpolaren Li- oder Mg-Organyle.
- Die Reformatsky-Kupplung dient zur Synthese von β -Hydroxyestern aus α -Halogenestern, ohne nukleophil die Esterfunktion anzugreifen (vgl. Claisen-Kondensation).

1) Zeichnen Sie Lewis-Strukturen und erklären Sie welche "Carbanionen"-Äquivalente folgende Organometall-Verbindungen besitzen:

n-Butyllithium

Methylithium

Ethylmagnesiumbromid

2) Formulieren Sie die Synthesen folgender Metallorganyle mit Reaktionsgleichungen

n-Butyllithium:

Methylithium:

Ethylmagnesiumbromid:

Isopropylzinkchlorid

Lithiumdimethylcuprat

3) Methylithium reagiert mit Acetaldehyd (Ethanal) als Nukleophil unter C-C-Kupplung, aber auch als Base unter "Deprotonierung". Formulieren Sie beide Reaktionen.

als Nukleophil:

als Base:

4) *n*-Butyllithium reagiert mit dem Oxiran Cyclohexenoxid als Nukleophil unter C-C-Kupplung, formulieren Sie:

als Nukleophil:

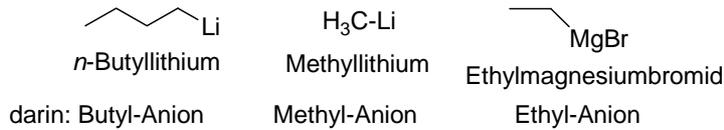
5) Ethylmagnesiumbromid reagiert mit Ethylacetat als Nukleophil unter C-C-Kupplung, aber auch als Base unter "Deprotonierung". Formulieren Sie beide Reaktionen.

als Nukleophil:

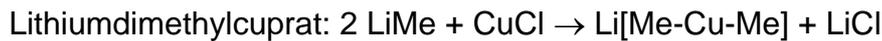
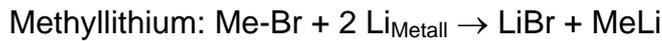
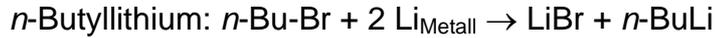
als Base:

Training zur Chemie-Olympiade, Prof. Bernd Goldfuß, Univ. Köln, www.uni-koeln.de/goldfuss, 09. 05. 2009
C) Lösungen

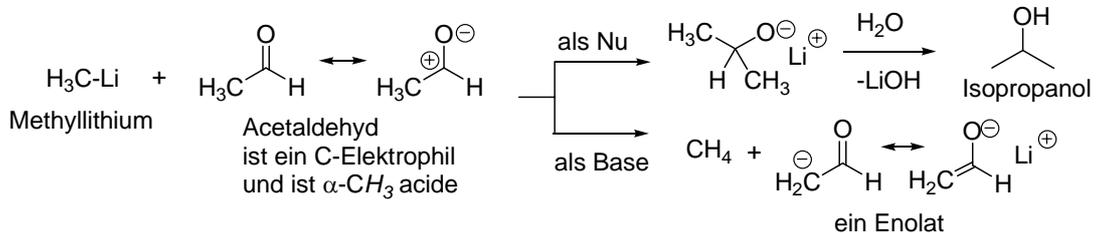
1) Zeichnen Sie Lewis-Strukturen und erklären Sie welche "Carbanionen"-Äquivalente folgende Organometall-Verbindungen besitzen:



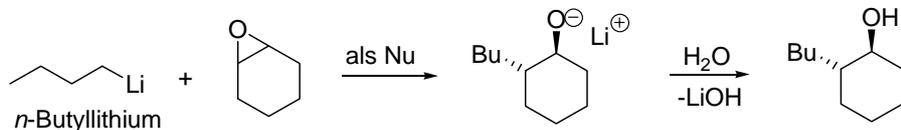
2) Formulieren Sie die Synthesen folgender Metallorganyle mit Reaktionsgleichungen



3) Methylithium reagiert mit Acetaldehyd (Ethanal) als Nucleophil unter C-C-Kupplung, aber auch als Base unter "Deprotonierung". Formulieren Sie beide Reaktionen.



4) *n*-Butyllithium reagiert mit dem Oxiran Cyclohexenoxid als Nucleophil unter C-C-Kupplung, formulieren Sie:



5) Ethylmagnesiumbromid reagiert mit Ethylacetat als Nucleophil unter C-C-Kupplung, aber auch als Base unter "Deprotonierung". Formulieren Sie beide Reaktionen.

