

Vorlesung 12

In Vorlesung 11 haben Sie die Reaktivität von Alkylderivaten kennen gelernt, bei denen Kohlenstoff an ein elektronegativeres Element gebunden ist. Da der Kohlenstoff dort eine positive Partialladung trägt (d. h. elektrophilen Charakter besitzt) können Nucleophile daran angreifen.

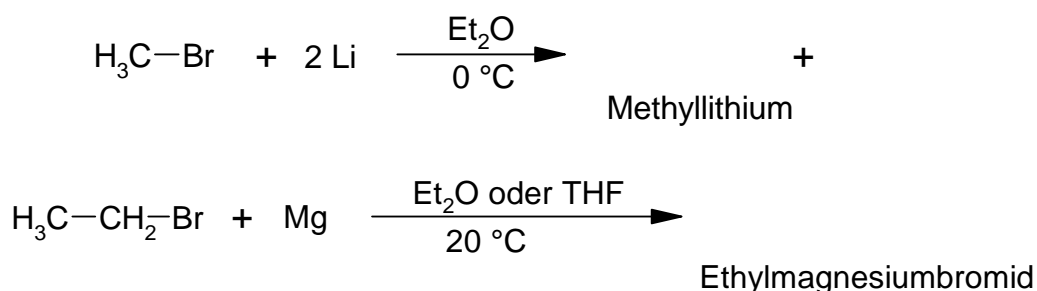
Bei **Metallorganischen Verbindungen** besitzt Kohlenstoff eine negative Partialladung, weil Metalle weniger elektronegativer als der Kohlenstoff sind (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 302-304, 4. Aufl., S. 346-349; *Hart*, S. 284-285; *Buddrus*, S. 415-416)

Elektronegativitätsunterschiede in C-Metall-Bindungen:

C	►	Li	C	►	Mg	C	►	Zn	C	►	Cu
2.5		1.0	2.5		1.2	2.5		1.7	2.5		1.8

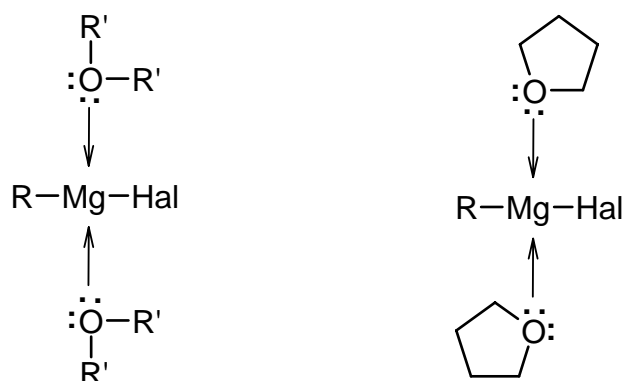
Die Reaktivität metallorganischer Verbindungen hängt von vielen Faktoren ab. Eine erste Orientierung über ihre Reaktivität liefert die Elektronegativitäts-Differenz. Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen sind besonders reaktiv.

Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen lassen sich durch Halogen-Metall-Austausch herstellen.



Die Metalle gehen hier von der Oxidationsstufe 0 in die Oxidationsstufe +I bzw. +II über, sodass man diese Einschubung auch als oxidative Addition bezeichnet.

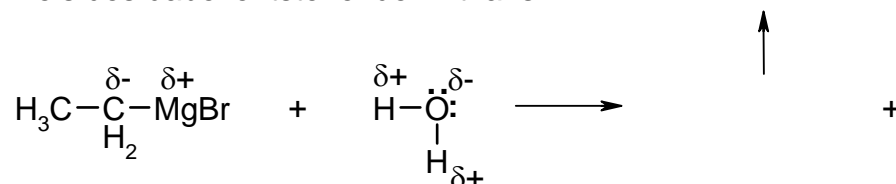
Organomagnesiumverbindungen (Grignard-Reagenzien) werden üblicherweise in Diethylether-Lösung oder Tetrahydrofuran-Lösung hergestellt, wobei die Ether-Sauerstoffe die freien Koordinationsstellen am Metall besetzen.



Versuch: Herstellung von Ethylmagnesiumbromid in Ether

Die Reaktionen von metallorganischen Verbindungen mit Elektrophilen (vor allem Aldehyden, Ketonen und Estern) gehören zu den wichtigsten Synthesemethoden in der Organischen Chemie, auf die wir im Verlauf dieses Semesters immer wieder zurückkommen werden. Organolithium und Organomagnesium-Verbindungen müssen unter striktem Feuchtigkeitsausschluss gehandhabt werden, weil sie bereits durch Wasser leicht zersetzt werden.

Versuch: Zersetzung des vorher hergestellten Ethylmagnesiumbromids mit Wasser und Nachweis des dabei entstehenden Ethans.



Bei Verwendung von D₂O kann auf diese Weise selektiv Deuterium in Organische Verbindungen eingeführt werden.

Übung A12-1

Schlagen Sie eine Synthesesequenz vor, um aus Methylcyclohexan 1-Deuterio-1-methylcyclohexan herzustellen. Arbeiten Sie mit einem Grignard-Reagens und achten Sie darauf, bei der radikalischen Halogenierung des Methylcyclohexans ein Reagens einzusetzen, das selektiv das gewünschte Wasserstoffatom ersetzt.

Halogenalkane sind somit wichtige Zwischenprodukte in der Organischen Chemie, die zur Herstellung vieler weiterer Substanzklassen genutzt werden können.

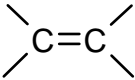
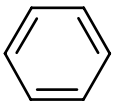
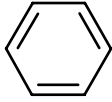




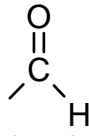
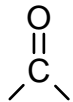
Funktionelle Gruppen

Bestimmte Atomgruppen haben chemische Eigenschaften, die nur geringfügig vom Molekülgerüst, an das sie gebunden sind beeinflusst werden. Diese Atomgruppen nennt man funktionelle Gruppen. In den meisten Reaktionen der Organischen Chemie werden diese funktionellen Gruppen verändert, während der Rest des Moleküls unverändert bleibt.

Auf diese Weise gelingt es, die unendlich große Zahl organischer Verbindungen in eine kleine Zahl von Familien einzuteilen, die ähnliche chemische Eigenschaften besitzen. Komplizierte Organische Moleküle enthalten eine Vielzahl funktioneller Gruppen: Die Kunst der Organischen Synthese besteht darin, bestimmte funktionelle Gruppen selektiv umzuwandeln, ohne andere anzugreifen.

Wir werden die Chemie dieser funktionellen Gruppen im Detail besprechen. Weil immer wieder Vorgriffe notwendig sein werden, sollten Sie sich bereits jetzt die Namen der folgenden funktionellen Gruppen einprägen. Eine entsprechende Übersicht finden Sie auch in den meisten Anfängerlehrbüchern der Organischen Chemie auf der hinteren Innenseite.

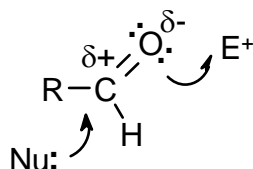
Wichtige funktionelle Gruppen

Allgemeine Formel	Verbindungsklasse	Funktionelle Gruppe	Beispiel
$R-H$	Alkan	keine	$H_3CCH_2CH_3$ Propan
$\begin{array}{c} (H)R \quad R''(H) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ (H)R' \quad R'''(H) \end{array}$	Alken		$\begin{array}{c} H_3C \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$ Propen
$(H)R-C\equiv C-R'(H)$	Alkin	$-C\equiv C-$	$H_3C-C\equiv C-CH_3$ But-2-in
$\begin{array}{c} (H)R \quad R(H) \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-C \\ \diagup \quad \diagdown \\ (H)R-C \quad C-R(H) \\ \diagdown \quad \diagup \\ R(H) \quad R(H) \end{array}$	Aren		 Benzol
$R-Hal$	Halogenalkane	$-Hal$	H_3C-Br Brommethan
$\begin{array}{c} R-O \\ \\ H \end{array}$	Alkohole	 Hydroxylgruppe	H_3CCH_2-OH Ethanol
$\begin{array}{c} R-O \\ \\ R' \end{array}$	Ether		$H_3CCH_2-O-CH_2CH_3$ Diethylether
$\begin{array}{c} R-S \\ \\ H \end{array}$	Thioalkohol	 Thiolgruppe	$H_3CCH_2CH_2-SH$ Propan-1-thiol
$\begin{array}{c} R-S \\ \\ R' \end{array}$	Thioether		$H_3C-S-CH_3$ Dimethylsulfid
$\begin{array}{c} O \\ \\ (H)R-C \\ \\ H \end{array}$	Aldehyd	 Carbonylgruppe	$\begin{array}{c} O \\ \\ H_3C-C \\ \\ H \end{array}$ Acetaldehyd
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ R' \end{array}$	Keton	 Carbonylgruppe	$\begin{array}{c} O \\ \\ H_3C-C \\ \\ CH_3 \end{array}$ Aceton

Allgemeine Formel	Verbindungs-klasse	Funktionelle Gruppe	Beispiel
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{H} \end{array}$	Carbonsäure	$\text{---C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{H} \end{array}$ Carboxylgruppe	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ Essigsäure
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{R}' \end{array}$	Carbonsäureester	$\text{---C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}- \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ Essigsäureethylester
$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ $\text{R} \quad \text{R}'$	Carbonsäureanhydrid	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ $\text{I} \quad \text{I}$	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$ Acetanhydrid
$\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}'(\text{H}) \\ \searrow \text{R}''(\text{H}) \end{array}$	Amin	$\text{---N} \begin{array}{l} \nearrow \text{---} \\ \searrow \text{---} \end{array}$	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{NH}_2$ Ethylamin
$(\text{H})\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{N}-\text{R}'(\text{H}) \\ \quad \text{R}''(\text{H}) \end{array}$	Carbonsäureamid	$\text{---C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{N}- \end{array}$ Amidgruppe	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ Dimethylformamid
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrile	$\text{---C}\equiv\text{N}$ Cyanogruppe	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ Acetonitril

Übung A12-2. Ergänzen Sie in der Spalte „Allgemeine Formel“ die nicht eingetragenen freien Elektronenpaare und zeigen Sie, dass alle gezeigten Atome die Edelgasschale erreicht haben. Leiten Sie aus den Elektronegativitäten der an den Atomgruppierungen beteiligten Elemente die Partialladungen ab und zeigen Sie die Positionen, an denen Elektrophile bzw. Nucleophile angreifen können.

Beispiel:



Die Lösungen werden nicht in den Übungsgruppen, sondern in der Vorlesung besprochen.