

VORLESUNG ANORGANISCHE CHEMIE 7

(Modulvorlesung AC7)

1) Allgemeine Vorbemerkungen

Die Vorlesung Anorganische Chemie 7 (1 SWS) hat die „Elementorganische Chemie“, d.h. die Organische Chemie der Heteroelemente der Hauptgruppen (s.u.) zum Gegenstand. Der Inhalt der Vorlesung wird im Rahmen der zugehörigen Modulprüfung geprüft.

Die „Metallorganische Chemie“, d.h. die Organische Chemie der Nebengruppenelemente, ist Gegenstand der Modulvorlesung Anorganische Chemie 6 (AC6, 7. Fachsemester), deren Besuch zur Ergänzung dringend empfohlen wird.

2) Begriffe und Definitionen

Organische Chemie CH-Verbindungen mit CC-Verknüpfung

Metallorganische Chemie Verbindungen mit CM-Bindung; C sei Bestandteil eines org. Restes, also nicht CN (Pseudohalogen); CO aus Gründen der Eigenart (M in niedriger Ox.-Stufe) gestattet. Für die Festlegung von M ist die physikalische Definition des Metallbegriffs ungeeignet.

Elementorganische Chemie Verbindungen mit CE-Bindung wie oben; ursprünglich waren E alle nichtmetallischen Elemente (Metalloide) außer Wasserstoff mit $EN < C$

($E^{\ominus+}-C^{\ominus-}$); heute bezieht sich der Begriff vielfach auch auf die Organoverbindungen der Hauptgruppenmetalle.

Tatsächlich weisen außer den Halogenen nur S, Se und N eine gegenüber C höhere EN auf.

Tabelle PSE/Elektro negativität

Probleme der Elektro negativität von C:

a) EN C(sp³) 2.5 C(sp²) 2.75 C(sp) 3.29

(Iodcyan als elementorg. Verbindung?)

b) Nachbargruppeneffekt der C-Substituenten (Einfluß der Ox.-Zahl)

EN CF₃ 3.32

EN(C) wird formal (=2.5) gehandhabt.

Sonderstellung des Elements Phosphor:

Mit dem Element Kohlenstoff über die Schrägbeziehung verwandt

Umfangreiche Chemie durch (eingeschränkte) Möglichkeit zur

Ausbildung von Mehrfachbindungen (P=O, P=N, P=C, P=P)

Behandlung in einer speziellen Vorlesung im 7./8. Fachsemester

3) Historische Entwicklung der Elementorganischen und Metallorganischen Chemie

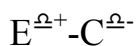
Tabelle „Meilensteine der Organometallchemie“

4) Die Kohlenstoff-“Element“-Bindung

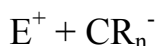
Charakteristik

a) Kovalente Bindung (2c2e)

b) Mehrzentren-Bindung (nc2e)



c) Ionenbindung



Allgemein unterstellte „Reaktivität“: c > b > a

Begründung: Hohe Basizität CR_n⁻ bei c (Carbanionen), geringe Bindungsstärke EC bei b (nc2e-Bindung); jedoch ist Diskussion im Einzelfall erforderlich (Beispiel: Ladungsdelokalisierung in C₅H₅⁻).

Tabelle PSE/Bindungsarten

Generell gilt:

- a) Hohe EN-Differenz (ab ca. 1.6) begünstigt die Bildung von Ionen (Beispiel LiMe/NaMe)
- b) Effiziente Ladungsverteilung begünstigt die Bildung von Ionen (Beispiel LiMe/LiC₅H₅, LiMe/Li[TMEDA]Me)
- c) in Verbindungen E(EP)_mR_n (EP = nichtbindendes Elektronenpaar) liegen für EC nc₂e-Bindungen vor, wenn $m + n > 4$ (keine d-Orbitalbeteiligung!)

5) Stabiler bzw. inerte Charakter

5.1 Thermodynamische Eigenschaften

Verbindungen werden auch als stabil/instabil bezeichnet

Der Begriff bezieht sich auf ΔG^\ddagger der betrachteten Reaktion. Erforderliche Unterscheidung:

- a) Stabilität bezüglich Zerfall. Da zahlreiche (unendlich viele) Reaktionen denkbar sind, wird ersatzweise nach einer repräsentativen Größe gesucht. Bildungsenthalpie ΔH° an Stelle von ΔG° (ΔS meist unbekannt). Vergleich einiger Verbindungen:

Tabelle Molare Standardbildungsenthalpien

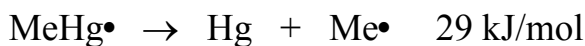
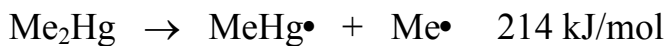
nicht stetig, da der Energieinhalt des „Elements“ im Standardzustand in ΔH° eingeht (vgl. C/Si, N/P), jedoch steigt innerhalb einer Gruppe ΔH° meist mit steigender OZ, d.h., die Verbindungen werden weniger stabil (Begründung bei Kovalenz: schlechteres Überlappungsintegral C-E bei steigender Größe von E). Beim Vergleich der Perioden (z.B. Al, Si, P) wird der Wechsel der Bindungssituation deutlich. ΔH° ist wegen der geringen Relevanz des zu Grunde liegenden Vorgangs (Bildung der Verbindung aus

den Elementen unter Standardbedingungen) kein gutes Maß für die thermodynamische Stabilität.

Mittlere Bindungsenergie $E(\text{bar})$. Diese ist immer positiv und zeigt für homoleptische Verbindungen eine eindeutige Abhängigkeit von der Stellung E im PSE bez. der Gruppe.

Tabelle Mittl. Bindungsenergie

Der Vergleich mit den BE anderer Elemente (F, Cl, O) zeigt die erwartete Schwäche der E-C-Bindung (Polarität, Überlappungsintegral usw.), jedoch liegen die Werte im Bereich konventioneller Bindungsenergien (vgl. B-Br 377, Si-Br 310, Si-I 234, Si-H 318 usw.). Die Bildung des Mittelwertes in homoleptischen Verbindungen liefert allerdings nur ein verfälschtes Resultat, da für die Initiierung der Reaktion die Spaltung der jeweils ersten Bindung betrachtet werden muß. Beispiel:



Zudem wird beim Zerfall die Bindung EC meist heterolytisch gespalten.

b) Stabilität bezüglich der Reaktion mit Wasser und Sauerstoff. Hier ist ΔH° immer negativ wegen der hohen Bildungswärme von EO_n , H_2O und CO_2 . Demnach sind sämtliche elementorganischen Verbindungen bezüglich der Reaktion mit Luft thermodynamisch instabil.

5.2 Kinetische Eigenschaften

Verbindungen werden auch als inert/labil bezeichnet.

Der Begriff bezieht sich auf die Lebensdauer (hohe Lebensdauer = inert).

Erforderliche Unterscheidung:

a) Inert bezüglich Zerfall. Ausschlaggebend ist die Anregungsenergie, d.h. die Lage des Übergangszustandes auf der Energieskala; somit ist die Beantwortung der Frage vom Reaktionsmechanismus abhängig.

Beispiel: δ -Eliminierung von Wasserstoff

Abbildung δ -Eliminierung

Vergleich der Zersetzungstemperaturen [$^{\circ}\text{C}$]:

AlEt_3 (ab 100) SiEt_4 (> 250)

PbMe_4 (> 130) PbEt_4 (ab 95)

b) Inert gegenüber Hydrolyse. Der nucleophile Angriff des Wassers erfordert die Präsenz eines energetisch verfügbaren leeren Orbitals an E.

Beispiel: AlMe_3 labil, PMe_3 inert, obwohl die mittl. Bindungsenergien fast gleich sind.

In seltenen Fällen kann die Hydrolyse auch durch elektrophilen Angriff von H_2O an R erfolgen und wird dann durch die hohe Basizität von R begünstigt (Präsenz funktioneller Gruppen in R).

6) Unterschiede in der Organoelement-Chemie der Haupt- und Nebengruppenelemente

Die Klassifizierung metallorganischer Verbindungen erfolgt generell entsprechend der Bindungssituation; hierbei werden Liganden L bzw. Substituenten R (= L) entsprechend ihrer Befähigung zur Ausbildung bestimmter Bindungen (\diamond , \diamond/\square u.a.) bewertet. Zentren der Hauptgruppen-Elemente sind zur Ausbildung von Rückbindungen nicht in der Lage; dies eliminiert hier weitgehend das umfangreiche und komplexe Kapitel der Komplexe mit Neutralliganden (z.B. Carbonyl- und Olefin-Komplexe).

Prinzipiell lassen sich die Elementorganischen Verbindungen, die somit fast ausschließlich \diamond -gebundene organische Reste enthalten, unter zwei Aspekten betrachten:

a) Organische Verbindungen, in denen ein Kohlenstoff-Fragment (z.B. CH₂ oder CH₃) durch eine Heteroelement-Gruppierung ersetzt ist (z.B. Ph-CMe₃/Ph-SiMe₃)

b) Metall-Verbindungen, in denen ein „anorganischer“ Substituent gegen eine Organo-Gruppe ersetzt ist (z.B. AlCl₃/AlMe₃).

Der Einsatz elementorganischer Verbindungen wird von der Labilität ihrer EC-Bindung bestimmt. So dienen die reaktiven Derivate der Hauptgruppen-Metalle ER_n (E = Li, Mg, Al) der Übertragung von E⁺ bzw. R⁻ auf Zielmoleküle und werden somit ihrerseits in der Synthese eingesetzt, während die inerten Derivate der Metalloide E'R_n (E' = Si, P) als Endprodukte, häufig ihrer Materialeigenschaften wegen (sie substituieren hierbei Organische Verbindungen, z.B. Silikone, Silapharmaka) Verwendung finden (die „funktionelle Gruppe“ E-N hat hier den Charakter einer „Schutzgruppe“).

7) Methoden der Darstellung

Tabelle „Darstellungsmethoden im Überblick“

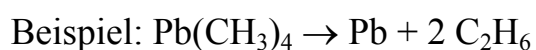
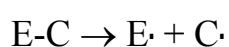
8) Reaktionstypen

8.1. Reaktionen unter Spaltung der Bindung E-C

Solche Reaktionen sind thermodynamisch begünstigt und unterliegen in ihrem Ablauf der kinetischen Kontrolle d.h. dem Reaktionsmechanismus.

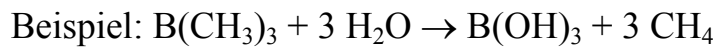
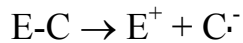
Hierbei ist die Polarisierung der Bindung gem. E^{δ+}-C^{δ-} zu beachten.

a) Homolytische Spaltung

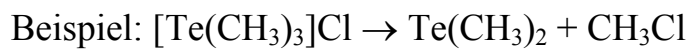
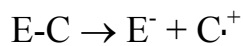


unter photochemischen Bedingungen bei den schwereren Elementen mit geringer EN-Differenz (z.B. Tl-C, Pb-C, Bi-C); formal Reduktion von E.

b) Heterolytische Spaltung

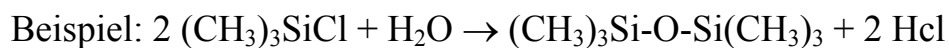


keine Redoxreaktion. Grundlage des gewünschten (oder nicht gewünschten) Austauschs des Organosubstituenten durch andere Gruppen X unter nukleophilem Angriff von X. Gesteuert (wie in der organischen Chemie) durch die energetische Verfügbarkeit des „leeren“ Orbitals an E.



Reduktive Eliminierung. Nur bei Vorliegen hoher Oxidationszahlen von E bevorzugt.

8.2 Reaktionen unter Erhaltung der Bindung E-C



Hier dient die kinetisch inerte Bindung Si-C als Schutzgruppe.

9) Verbindungen des Lithiums

9.1 Einleitung

a) Vorbemerkungen. Trotz der erheblichen Kostendifferenz (DM, Li ca. 20/g, 240/mol; Na 0.40/g, 9/mol) sind Organolithium-Verbindungen als einzige Alkaliorganyle von praktischer Bedeutung; dies hängt mit der in Folge der Bindungssituation guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der hiermit verbundenen Möglichkeit zur homogenen Umsetzung zusammen.

b) Vorbehandlung des Metalls. Erforderlich: große Oberfläche, da heterogene Reaktion. Möglichkeiten: Schnitzel, Draht, Pulver, Dispersion (Ultra-Turrax).

Reaktivität hängt vom Grad der „Verunreinigung“ ab. Günstig: Na-Zusatz (ca. 0.5-1%). Beispiel: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Li}$.

c) Lösungsmittel. Trocken und Sauerstoff-frei (anaerob). Bedingt durch die gute Löslichkeit von Li-Organen werden meist tief siedende Alkane (n-Pentan, n-Hexan) verwendet. Für PhLi, MeLi Diethylether (Preis DM/lit.: n-Pentan 30, n-Hexan 25, Diethylether 35, Ligroin 60-80° 15). In Ausnahmefällen DMF und HMPTA (giftig!), da durch Solvation hohe Reaktivität.

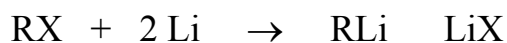
Alkylolithium-Verbindungen sind hochreaktiv und reagieren in vielen Fällen (manchmal langsam) bereits mit Diethylether. Die Reaktivitätsfolge entspricht dem pK_s -Wert der korrespondierenden Säure.

Tabelle pK_s -Werte

Tabelle Halbwertszeiten

9.2 Synthese

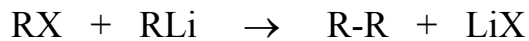
a) Direktsynthese (1)



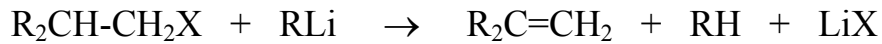
Treibende Kraft der Reaktion ist die Gitterenergie LiX, die mit der Bindungsenergie CX konkurriert; Tendenz der Bildung RLi: $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$; Fluoralkane reagieren nicht.

Förderlich ist die Löslichkeit von LiX in Diethylether, in Kohlenwasserstoffen wird die Passivierung der Li-Oberfläche durch Einbau von LiX in den LiR-Cluster vermieden.

Die als Konkurrenz denkbare Wurtz-Reaktion



sowie die Eliminierung



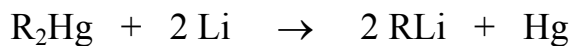
werden durch Reaktionsführung bei tiefer Temperatur weitgehend vermieden (Bildung von RLi schnellste Reaktion).

Bei Verwendung von Diethylether als Solvens ist die Löslichkeit von LiI und LiBr zu beachten.

Bei Verbindungen mit raumerfüllendem R ist eine hohe Aktivierungsenergie zu überwinden, jedoch zugleich die hohe Reaktivität von RLi zu berücksichtigen

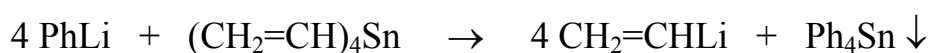
Bei Phenyllithium ist die Verwendung von Brom- oder Iodbenzol erforderlich (stabile C-Cl-Bindung)

b) Transmetallierung (2)



Redox-Prozeß, dessen Triebkraft die Bildung von Hg bzw. die Differenz ΔH (R_2Hg , RLi) ist. Historisches Verfahren (Schlenk 1917). Wichtig zur Ezeugung salzfreier Lithium-Organyle oder mehrfach Li-substituierter Organyle.

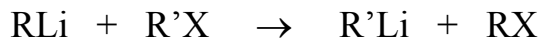
c) Metallaustausch (3)



Die Reaktion beruht meist auf einer Verschiebung des Gleichgewichts (elektronegativerer Reste streben zum elektropositiveren Metall) und ist nur

von Bedeutung, wenn ER_n leicht zugänglich und RLi nach anderen Methoden schlecht erhältlich ist. Li reagiert nur langsam mit Vinylhalogeniden (sp^2 -Kohlenstoff).

d) Metall-Halogen-Austausch (5, Wittig-Gilman-R.)



Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite, wenn R' besser in der Lage ist als R , eine negative Ladung zu stabilisieren (Li strebt an den „negativeren“ Kohlenstoff). Hierbei können sowohl induktive wie mesomere Effekte wirksam werden.

Die Reaktion wird in der Praxis nur zur Synthese von Aryllithium-Verbindungen verwendet (sp^2 -Kohlenstoff).

Durchführung bei tiefer Temperatur wegen des im Vergleich mit der Wurtz-Reaktion raschen Metall-Halogen-Austausches.

Als Reaktionsmechanismus wird die Bildung eines Ionenkäfigs unter Einelektronenübertragung (SET) vorgeschlagen $\{Li^+/X^-/R^\bullet/R'^\bullet\}$. Die Reaktion ist deshalb besonders zur Gewinnung sterisch überfrachteter Li-Aryle (Supermesityl-Lithium) geeignet; hier erfolgt kein Angriff auf C_{ipso} .

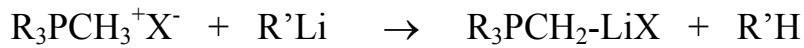
e) Metallierung (5)



Säure-Base-Reaktion; Triebkraft ist die Bildung der schwächeren Säure RH (s.o.) sowie die (potentielle) Verschiebung des Gleichgewichts. Wichtige Synthese für C_5H_5Li , während bei stark polaren funktionellen Gruppen (z.B. Acetylaceton) bevorzugt Angriff am positivierten Atom (hier: $C2$)

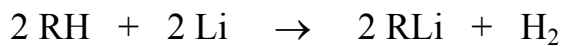
erfolgt. Vielfach ist zur Beschleunigung der Reaktion die Verwendung basischer Lösungsmittel oder Zusätze (z.B. TMEDA) erforderlich (s.u.).

Eine Variante bildet der am Beispiel der Synthese von Wittig-Reagentien (s.u.) bekannte Austausch von Wasserstoff in Onium-Verbindungen:



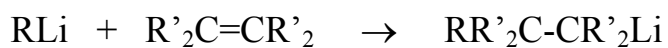
Die Verwendung von Li-Organyle als Basen empfiehlt sich nur zur Synthese schwach basischer Ylide (Addukt-Bildung).

f) Metallreduktion



Nur verwendbar bei CH-aziden Kohlenwasserstoffen (z.B. Acetylen, Cyclopentadien, s.o.). Durchführung meist in flüssigem Ammoniak, d.h. primäre Bildung von e^- als Deprotonierungsmittel. In organischen Lösungsmitteln wird die Reaktion durch Zugabe von Basen (z.B. TMEDA) beschleunigt. Bei den reaktiveren Alkalimetallen eher gebräuchlich.

g) Carbometallierung (9)



Gute Reaktionspartner sind konjugierte Olefine bzw. Aryl-substituierte Olefine. Als Medium dient meist THF.

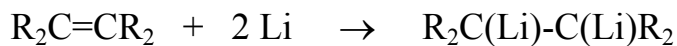
Der Einschub in die CC-Dreifachbindung ist präparativ wichtig

h) Spaltungsreaktionen



Gelingt nur, wenn Verbindungen mit mesomerie-stabilisiertem „Anion“ gebildet werden, z.B. R = Ph.

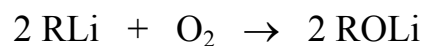
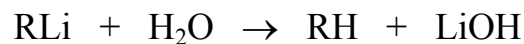
i) Metall-Addition



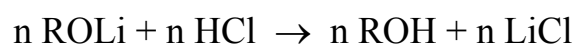
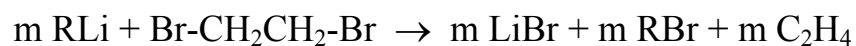
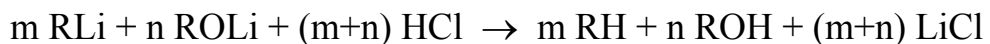
Verläuft glatt bei Radikal-stabilisierenden Substituenten (z.B. R = Ph), wird meist in Dimethoxyethan oder THF durchgeführt (gute Löslichkeit verhindert Passivierung).

Gehaltsbestimmung von RLi-Lösungen durch azidimetrische Titration:

Problem der Verunreinigung mit ROLi aus Hydrolyse, Oxidation oder Etherspaltung:



Doppelte Titration und Differenzbildung (m+n)-n:



9.3 Die Struktur von Organolithium-Verbindungen

Salzartiger Aufbau von LiR erfolgt nur im Falle Resonanz-stabilisierter Substituenten (R z.B. C₅H₅, CH(CO₂R)₂ u.a.).

Mit Cyclopentadienid-Liganden werden Polymerstrukturen bzw. Komplexanionen aufgebaut. In beiden Fällen ist die Li-C-Bindung elektrostatisch dominiert.

Struktur CpLi, [Ph₄P][LiCp₂]

Als Alternative wird der Aufbau von Mehrzentrenbindungen realisiert.

Beispiel MeLi

Struktur MeLi

Tabelle Assoziation in Lösung

Bindungen MeLi

In Gegenwart von Basen wird der Elektronenmangel unter Ausbildung „klassischer“ 2c2e-Bindungen abgebaut.

Struktur PhLi • TMEDA

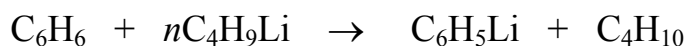
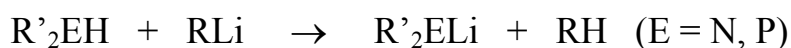
9.4 Reaktionen von Organolithium-Verbindungen

Organolithium-Verbindungen reagieren schematisch als Ionenpaare Li⁺R⁻. Sie können im präparativen Sinne folglich zur Übertragung von Li⁺ und R⁻ verwendet werden.

a) Lithiierungsreaktionen

Gängigste Reaktion ist die Umsetzung mit H-aziden Verbindungen (CH s.o.).

Beispiele:



vgl. Tab. pK_s-Werte

Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von

Tetramethylethyldiamin zur Erhöhung der C-Li-Polarität



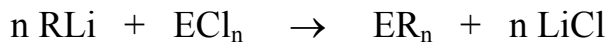
Ausgangspunkt der *Wittig*-Reaktion

Wichtige Reaktion zur Gehaltsbestimmung von RLi-Lösungen (s.o.)

b) Organyl-Übertragungen (Metathese)

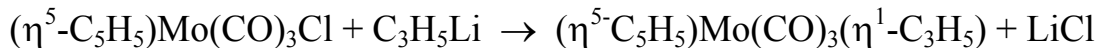
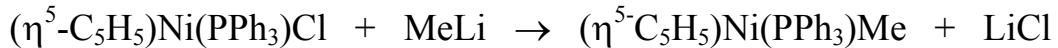
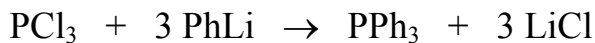
Von Bedeutung zum Aufbau von Element-Kohlenstoff-Verbindungen.

Hierbei wird meist die Gitterenergie der Lithium-Halogenide genutzt.



Wichtig in der Organischen und Elementorganischen Synthese

Beispiele:



c) Addition an Mehrfachbindungen

Addition an C=C-Bindungen nur mit konjugierten Dienen
(Carbolithierung)

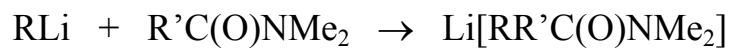
Polymerisation von Isopren:

Tafel 1

Addition an C≡C-Bindung

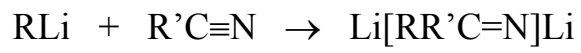
Tafel 2

Einschub in die C=O-Bindung:



Tafel 3

Einschub in die C=N-Bindung



Tafel 4

10) Verbindungen der schwereren Alkalimetalle

10.1 Einleitung

Wegen der gegenüber Li-C höheren Elektronegativitätsdifferenz von E-C (E = Na, K, Rb, Cs) sind die Organyle der schwereren Alkalimetalle gegenüber den Li-Analoga stärker ionisch gebaut und somit

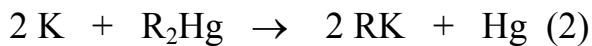
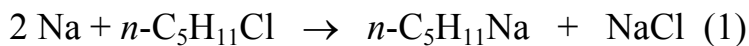
a) in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich

b) reaktiver

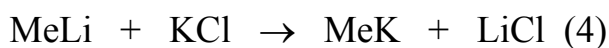
und haben deshalb trotz der günstigeren Preise (Na, K) ein geringeres Anwendungspotential

10.2 Synthese

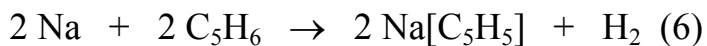
Beispiele



Problem der Trennung



Trennung durch gute Löslichkeit von LiCl in Et₂O möglich



10.3 Struktur und Bindung

Unterschiede in den Ionenradien M⁺ [pm]

Li (69), Na (97), K (133), Rb (147), Cs (167)

begründen eine strukturelle Nähe von Na zu Li (MeNa analog MeLi), während die schwereren Analoga MeK, MeRb und MeCs im NiAs-Typ (hexagonal dichteste Kugelpackung von Me) kristallisieren.

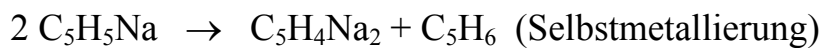
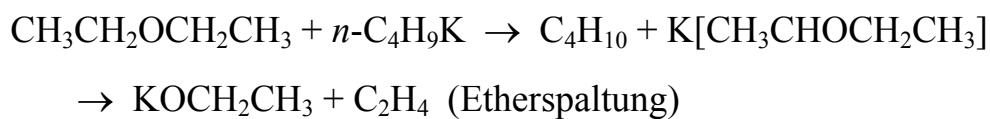
Die Strukturen der Cyclopentadienylverbindungen von K, Rb und Cs zeigen die charakteristische Verkippung analog zu SrCl₂.

Folie Strukturen

10.4 Chemische Reaktivität

Hoch reaktiv (s.o.)

Beispiele



Praktische Verwendung der *Lochmann-Schlosser-Superbase*

n-C₄H₉Li/*t*-C₄H₉K

Hohe Reaktivität

Deprotonierung von Propen

Tafel

Regioselektive Deprotonierung

Tafel

Konfigurationsstabilität von Allylkalium

Tafel

11) Additionsverbindungen der Alkalimetalle

Alkalimetalle übertragen Elektronen auf Arene und C-C-Mehrfachbindungen

Beispiele Naphthalin, Corannulen, Cyclooctatetraen, Diphenylacetylen, *Birch*-Reduktion

Folie

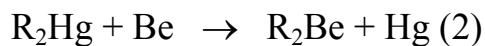
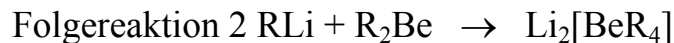
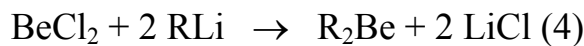
12) Verbindungen des Berylliums

12.1 Vorbemerkung

Verbindungen des Berylliums sind

- a) hochtoxisch (Be^{2+} bildet sehr stabile Komplexe)
- b) in kovalenter Bindungssituation (Begründung s.o.)
- c) selten (Häufigkeit Be 5×10^{-4} %)

12.2 Synthese



12.3 Struktur und Bindung

Struktur von BeMe_2

in der Gasphase monomer (linear, Hyperkonjugation)

im festen Zustand polymer

Tafel

3c2e-Bindung (ausführlich bei AlMe_3)

Struktur von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$ („Beryllocen“)

im Kristall als $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Be}$ (elektrostatische Bdg. ?)

Folie

Abstand Cp-Cp < 2 vdW-Abstände

in Lösung Dipolmoment, jedoch fluktuierender Prozeß (nur jeweils 1

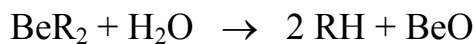
Signal in ^1H - bzw. ^{13}C -NMR)

in der Gasphase $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Be}$ (kovalente Bdg.)

Struktur von $(C_5Me_5)_2Be$ als η^5, η^5 -Sandwichstruktur (kovalente Bdg. durch höhere Basizität des Liganden)

12.4 Reaktionen

a) Hydrolyse



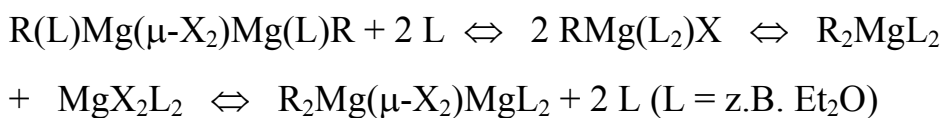
b) Komplexbildung



13) Organomagnesium-Verbindungen

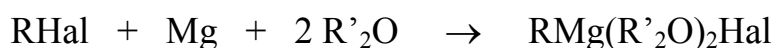
Existent sind die Substanzklassen $RMgX$ ($X = Hal, OR, NR_2$ u.a.) und R_2Mg . In beiden ist die Polarisierung der MgC -Bindung gegenüber den Lithium-organischen Verbindungen abgeschwächt, was zu einer geringeren Reaktivität und somit höheren Regioselektivität führt. In der Praxis sind nur die Grignard-Verbindungen $RMg(Et_2O)_2Hal$ trotz der Verwendung des kostspieligen Diethylethers wegen ihrer bequemen Synthese bedeutend.

Bedeutsam für die Synthese beider Substanzklassen ist das Schlenk-Gleichgewicht, das beide verbindet:



13.1 Synthese von Grignard-Verbindungen

a) Von fast ausschließlicher Bedeutung ist die Direktsynthese



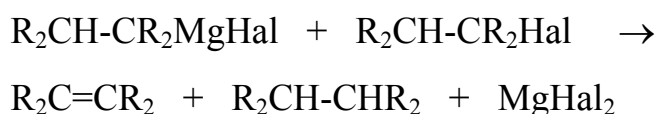
Mechanismus

Tafel

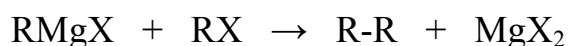
Als Ether wird meist Diethylether (teuer!) verwendet, da die billigeren zyklischen Ether THF und Dioxan leicht spaltbar sind. In Ausnahmefällen können Stickstoff-Basen (z.B. Pyridin) eingesetzt werden.

Zum Reaktionsstart empfiehlt sich die Aktivierung des verwendeten Magnesiums (Entfernung der Oberflächenschicht MgO durch Zugabe von Br₂, I₂ oder HgCl₂ [Amalgam-Bildung]). Spuren von Feuchtigkeit sind manchmal ausreichend. Hochreines, reaktives Magnesium wird durch Reduktion von MgCl₂ mit Kalium erhalten. Meist werden Organylbromide eingesetzt als Kompromiß zwischen den teuren Iodiden und den reaktionsträgen Chloriden. Fluoride reagieren im Normalfall nicht.

Bei der Reaktionsführung ist die langsame Zugabe des Alkylhalogenids essentiell, da sonst die Nebenreaktion



bzw.



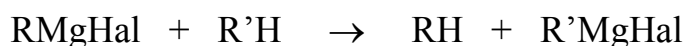
überwiegt.

Diese Rücksicht entfällt bei der Synthese von Grignard-Reagentien, deren Rest R kein β-H-Atom enthält (z.B. Me, CH₂Ph).

Als Mechanismus wird die Übertragung von Elektronen im Solvenskäfig diskutiert.

Tafel

b) In speziellen Fällen wird die Metallierung angewendet



Das Einsatzgebiet liegt bei der Synthese von Grignard-Verbindungen CH-azider Substituenten, deren Organyl-Halogenide schwer zugänglich sind (z.B. $R' = C_5H_5$)

c) Sonstige Verfahren (Transmetallierung, Carbomagnesierung) sind selten

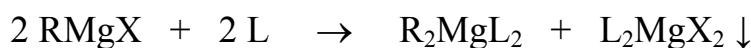
13.2 Struktur von Grignard-Verbindungen

Solvens-freie „Grignard-Verbindungen“ werden durch Metallatom-Synthese bzw. Aufdampfen von RX auf aktivierte Metalloberflächen gewonnen und haben oligomere Strukturen $\{RMgX\}_m$ (n bevorzugt 2,3). Durch Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichts beim Eindampfen (s.u.) sind Strukturen von Grignard-Verbindungen $RMg(L)_mX$ nur begrenzt verfügbar (basische Ether, chelatartig koordinierende L-X-Liganden). Für $m = 2$ dominieren monomere Strukturen, während für $m = 1$ X-Verbrückung vorliegt. Strukturall gut untersucht sind Grignard-Verbindungen chelatartigen Aufbaus, da hier das Schlenk-Gleichgewicht unterdrückt wird

Tafel

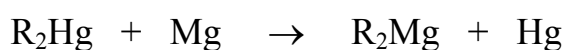
13.3 Synthese von Diorganylmagnesium-Verbindungen

a) Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichts



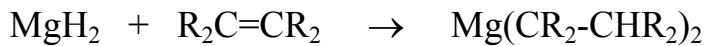
(L = z.B. Dioxan)

b) Transmetallierung



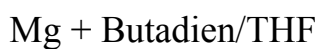
Nur zur Gewinnung halogen-freier Magnesiumorganyle.

c) Hydromagnesierung



Erfordert aktiviertes Magnesiumhydrid und Autoklaventechnik; sonst elegante Reaktion, da die Verwendung der giftigen Hg-Organyle vermieden wird.

d) Direktsynthese



Tafel

Verwendung zur Übertragung der Dianionen sowie (thermische Umkehrung der Bildungsgleichung) der Erzeugung von hochreaktivem Magnesium

13.4 Struktur von Diorganylmagnesium-Verbindungen

Analog zu den entsprechenden Be-Verbindungen Aufbau von Polymeren mit 3c-2e-Bindungen (wie in BH_3 und AlMe_3) und verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie am Magnesiumatom.

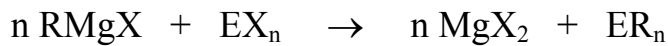
Struktur von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$

Folie Strukturen R_2Mg , Cp_2Mg

13.5 Reaktionen von Grignard-Verbindungen

Insgesamt sind Grignard-Reagentien weniger reaktiv als Diorganomagnesium-Verbindungen oder Lithium-Organyle und reagieren deshalb selektiver.

a) Metathese-Reaktionen



In der Organischen und Elementorganischen Synthese sehr weit verbreitete Reaktion.

b) Dissoziation



Wichtig in der Elektrosynthese, z.B. zur Gewinnung von Tetraethylblei (Erzeugung von R-Radikalen an der Pb-Elektrode).

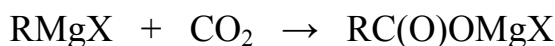
c) Einschlebung in C-X-Bindungen

In der Organischen Chemie wichtig zur Reduktion von Carbonyl- und Nitril-Verbindungen



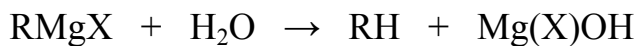
Nachfolgende Hydrolyse zu Alkoholen bzw. Ketonen

Leider nicht sehr selektiv (zur selektiven Reduktion werden die noch reaktionsträgeren Organocadmium-Verbindungen verwendet).



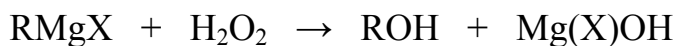
Hydrolyse zu Carbonsäuren

d) Hydrolyse



Reduktion von Halogenorganen

e) Oxidative Spaltung



Hydrolyse zu Thiolen bzw. Oxidation zu Sulfonsäuren.

13.6 Reaktionen von Diorganomagnesium-Verbindungen

Weitgehend analog zu 13.5

Bildung von „At-Komplexen“



Für M = Li im festen Zustand keine salzartigen Komplexe, sondern Aufbau über LiCMg-Mehrzentrenbindungen; für M = Na, K Komplexsalze mit isolierten Ionen.

14) Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle

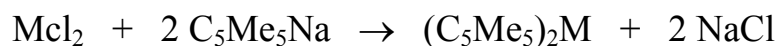
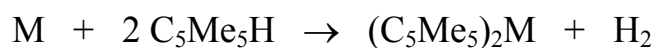
14.1 Einleitung

Weitgehende Parallele im Vergleich Li/Na, K, usw. zu Be, Mg/Ca, Sr, Ba d.h. stärker elektrostatisch bedingter Bau der Bindungen E-C, geringere Löslichkeit, höhere Reaktivität

14.2 Metallocene

nur die permethylierten Derivate $(C_5Me_5)_2M$ sind wegen ihrer guten Löslichkeit hinreichend charakterisiert

Darstellung (M = Ca, Sr, Ba)



Struktur

gewinkelter Bau

Folie

Begründung

Elektrostatisches Modell

Van der Waals-Wechselwirkung

Relativistische Effekte

Folie

Alle Begründungen sind zweifelhaft

gewinkelter Bau auch für Verbindungen MR_2 (bzw. MX_2)
nachgewiesen

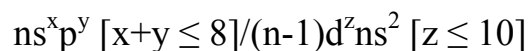
Tafel

15) Verbindungen der Gruppe 12 (Zn, Cd, Hg)

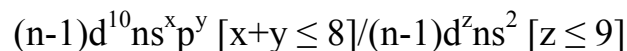
15.1 Vorbemerkung

Klassifizierung

Hauptgruppen-/Nebengruppen-Elemente



Repräsentative Elemente/Übergangselemente



Wegen der Elektronenkonfiguration d^{10} im Ion M^{2+} verhalten sich die
Organyle der Gruppe 12 ähnlich zu den Verbindungen des Mg

Unterschiede

MR_2 ist in Lösung und in der Gasphase monomer
(Begründung Orbitalenergien), jedoch werden Baseaddukte
mit Ethern und Aminen (L) des Typs ML_2R_2 gebildet
(Stabilität $Zn > Cd \gg Hg$) gebildet

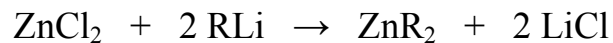
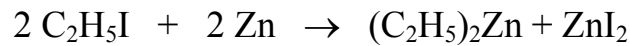
wegen der höheren EN von M sind die Bindungen C-M

weniger polar und somit weniger reaktiv

15.2 Verbindungen des Zinks

Grignard-analoge Verbindungen $RZnX$ labil bez. ZnR_2 und ZnX_2

Darstellung



Keine Folgereaktion zu ZnR_4^{2-}

Strukturen

Keine Zn-R-Zn- Brücken des 2e3c-Typs (jedoch Zn-H-Zn möglich), ZnR_2 monomer

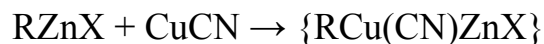
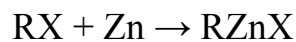
*Folie RZnX, CpZnMe, Cp*₂Zn*

Reaktionen

analog Mg, selektivere Reaktionen (z.B. Reformatsky-R.)

Tafel

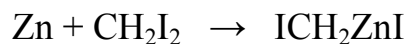
Neuere Variante (Knochel-Reaktion)



Hierdurch wird die Übertragung funktionalisierter

Substituenten R^- möglich

Erzeugung von Carbenoiden

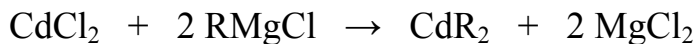


Als Quelle für CH_2

15.3 Verbindungen des Cadmiums

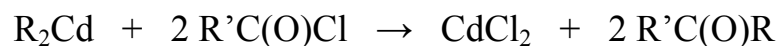
Weitgehend analog zu 15.2

Erzeugung meist *in situ*



Weniger reaktiv, mit Folgen für die Anwendung

Beispiel:

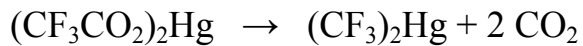
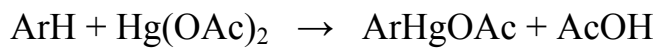
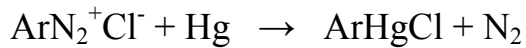


15.4 Verbindungen des Quecksilbers

Charakteristische Beispiele für instabile und inerte Metall-Kohlenstoff-Bindungen

Tafel

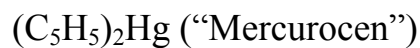
Darstellung analog 15.2, zusätzliche Verfahren:



Strukturen

Lineare monomere Moleküle

Beispiele

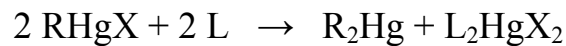


Tafel

Reaktivität

Hydrolysestabil

Keine Komplexbildung



Photolytische Spaltung



Trotz hoher Toxizität begrenzte Verwendung in der organischen Synthese

Beispiele

Solvomercurierung („Markownikow“)

Seyfert-Reaktion

Tafel

16) Verbindungen des Bors

16.1 Vorbemerkung

Auf Grund seiner Stellung im Periodensystem ist das Element Bor zur Ausbildung von B^{3+} -Ionen in chemischer Umgebung nicht befähigt und erreicht in Verbindungen BX_3 über 2c2e-Bindungen nicht das angestrebte Oktett. Dieses Problem kann „entschärft“ werden durch

$(p \rightarrow p)_\pi$ -Wechselwirkung

Beispiel BF_3

Hyperkoniugation

Beispiel BMe_3

3c2e-Bindungen (nur mit Wasserstoff möglich)

Beispiel B_2H_6

Komplexbildung durch Koordination von Neutralliganden

Beispiel $BF_3 \cdot Et_2O$

Komplexbildung durch Koordination von Anionen („At-Komplexe“)

Beispiel BF_4^-

Verteilung des Mangels (Bildung von Clustern)

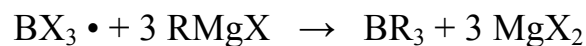
Beispiel $B_{12}H_{12}^{2-}$

16.2 Verbindungen des Strukturtyps BX_3

Als Organoborverbindungen bekannt R_3B , R_2BX , RBX_2

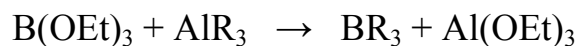
Borinsäure $R_2B(OH)$, Boronsäure $(RB(OH))_2$

Darstellung

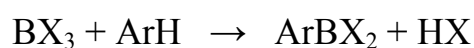
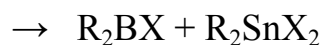
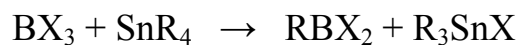


R_2BX , RBX_2 so nur für $X = F$ zugänglich

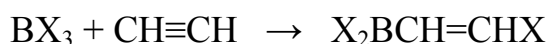
Problem der Bildung von BR_4^- umgangen durch



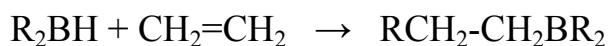
Bromide, Chloride und Iodide der Borsäuren



(elektrophile Aromatische Substitution)



Haloborierung

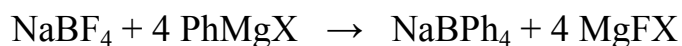


Hydroborierung

Substitution in R_2BX

Folie

Spaltung von Tetraorganoboraten



Strukturen

R_3B monomer, Stabilisierung durch Hyperkoniugation

R_2BX oligomer, Stabilisierung durch X-Brücken

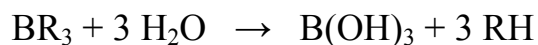
Tafel

R_2BH dimer, Stabilisierung durch 3e2c-Bindungen

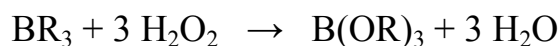
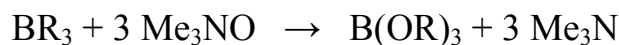
Folie

Reaktionen

Hydrolyse nur unter verschärften Bedingungen

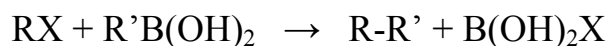


Oxidative Spaltung



Folie

Umfangreiche Verwendung in der organischen Synthese



Suzuki-Reaktion (Pd-Katalyse)

Hydroborierung

Regio- und stereoselektiv

Tafel

16.3 Heterozyklen des Bors

Hier sind sowohl zyklische wie auch exozyklische B-C-Bindungen möglich
Verbindungen mit zyklischen B-C-Bindungen

Boracycloalkane

Synthese durch

Metathese

Hydroborierung

Folie

Boracycloalkene

Synthese durch Reduktion von RBX_2

Heteroaromatizität in Borinen, Borolen, Boratabenzolen
und Borabenzolen

Folie

Azaborinane und Azaborine

Isosterie $\text{C}=\text{C}$ mit $\text{B}=\text{N}$

Tafel

Verbindungen mit exozyklischen B-C-Bindungen

^ Borazine

Borphosphole

Tafel

16.4 Borcluster und Carborane

Bedingt durch die Stellung des Elements Bor im Periodensystem tritt in seinen Verbindungen das Problem des Elektronenmangels auf (Oktettregel). Dies führt beim Aufbau von Borwasserstoffverbindungen zur Bildung von Clustern (Polyedrische Verbindungen mit B-B-B- und B-H-B-Bindungen des Typs $3c2e$). Durch Austausch eines Fragments CH gegen das isoelektronische BH gelangt man von den Polyboranen zu den Polycarboranen.

Polyborane

Aufbau der 3c2e-Mehrzentrenbindung (vgl. $\{R_2BH\}_2$)

Offene und geschlossene Bindungen

Beispiele für Polyborane

Folie

Systematik der Polyborane (*closo*, *nido*, *arachno*)

Wade-Regeln

Verletzung durch Austausch von H gegen andere
Substituenten (Beispiel C_4R_4)

Tafel

Strukturtypen

Folie

Chemische Bindung in *closo*-Boranen am Beispiel $B_6H_6^{2-}$

Folie

Polycarborane

Vergleich $B_{12}H_{12}^{2-}/B_{10}C_2H_{12}$ (Dicarbaclosododecaboran(12))

Darstellung aus *nido*-Boranen

Tafel

Isomerisierung

Folie

Chemischer Abbau zum Dianion 7,8- $C_2B_9H_{11}^{2-}$

Folie

Es sind auch Carborane des *nido*- und *arachno*-Typs bekannt

Beispiel $C_5BH_6^+$ (*nido*), $C_5BH_6^-$ (*arachno*)

Folie

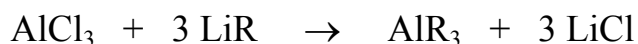
17) Verbindungen des Aluminiums

Organische Neutralverbindungen des Aluminiums liegen in der Zusammensetzung $RAIX_2$, R_2AlX und R_3Al vor. Die Grundzüge der Aluminium-organischen Synthese werden am Beispiel der letzten Verbindungsklasse erläutert.

Im Vergleich mit den Verbindungen des Lithiums und Magnesiums ist die AlC-Bindung weniger polar; insgesamt überwiegt der „saure“ Charakter wegen der ausgeprägten Elektronenlücke am Metallzentrum.

17.1 Synthese von Al-organischen Verbindungen

a) Metathese



Analog auch mit Grignard-Reagentien durchführbar.

Probleme: Entfernung des Diethylethers, Vermeidung der Bildung von „At-Komplexen“, d.h. Verwendung sperriger Substituenten

b) Direktsynthese

Technisch bedeutsam zum Aufbau auch von Al-Halogenorganyle.

Aktivierung von Al durch „Vermahlen“ mit AlR_3 erforderlich (Entfernen des Oxidfilms)



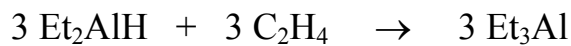
Nur für kleine Reste R von Bedeutung, da nur hier die selektive Trennung durch Zugabe von NaCl erfolgt.

c) Hydroaluminierung (Ziegler-Verfahren)

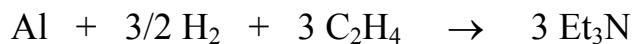
Al reagiert mit H₂ unter moderaten Bedingungen (ca. 100 °C, 200 bar) nur in Gegenwart von AlR₃ (Vermehrung):



Die eigentliche Hydroaluminierung (100 °C, 20 bar) erfolgt unter milden Bedingungen (Anlagerung):



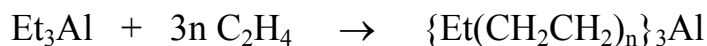
Die Kombination beider Schritte ergibt den technischen Prozeß:



Die Anlagerung ist reversibel. Da die Stabilität der AlC-Bindung mit steigendem Verzweigungsgrad von R sinkt, lassen sich aus ⁱBu₃Al zahlreiche andere Al-Organyle herstellen.

Tafel

d) Carboaluminierung (Aufbaureaktion):



Hierbei sind Kettenlängen bis C₂₀ (geradzahlig!) erreichbar.

17.2 Struktur von Al-organischen Verbindungen

Verbindungen des Typs R₂AlX bilden Oligomere, wenn in X das an Al gebundene Atom über freie Elektronenpaare verfügt (X = Hal, OR, NR₂); hierbei werden dimere Strukturen (Vierringe) bevorzugt, in denen „klassische“ exozyklische AlC-Bindungen vorliegen.

Gleichgewichte monomer/dimer

Auch AlR₃ liegt im festen Zustand dimer vor; in Lösung und in der Gasphase treten auch Monomere auf (Hyperkonjugation wie in BR₃).

Struktur AlMe₃, AlPh₃, Ph₂Al-C≡CPh

Tendenz zur Brückenbildung

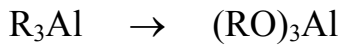
Tafel

MO-Schema (*Tafel*)

17.3 Reaktionen von Aluminium-Organen

Übersicht

a) Sauerstoff-Einschub



Technisch von großer Bedeutung für die Herstellung biologisch abbaubarer Tenside (R = C₁₆H₃₄ u.a.)

b) Hydrolyse und Alkoholyse



c) Dehydroaluminierung (Hydroaluminierung, *anti*-Markownikow)



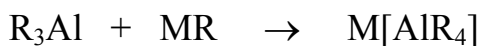
Technisch wichtig zum Aufbau von 1-Olefinen

Isopren-Synthese

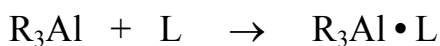
d) Carbaluminierung (s.o.)

e) Carbonylolefinierung

f) Komplexbildung



Mit M = Li vergleichbare Situation wie bei Mg, mit M = Na „echte „Al-Komplexe“.



(destillierbare Etherate)

Stabilität der Addukte durch das *HSAB*-Konzept erklärbar

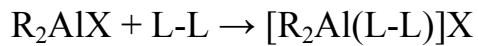
Al(III) ist eine „harte“ Base

$\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_3\text{P} > \text{Me}_3\text{As} > \text{Me}_2\text{O} > \text{Me}_2\text{S} > \text{Me}_2\text{S} > \text{Me}_2\text{Te}$

Bei der Umsetzung von AlMe_3 mit sec. Und primären Aminen kommt es nachfolgend zur Alkan-Abspaltung

Tafel

Ähnlich wie bei Bor ist auch die Stabilisierung von Kationen durch Basen möglich



17.4 Subvalente Aluminiumorganyle

Al(II)-Verbindungen als $\text{R}_2\text{Al-AlR}_2$

Weitere Reduktion durch Cluster- bzw. Radikalbildung

Tafel

Al(I)-Verbindungen ausgehend von AlCl zu Cp^*Al

Folie

Al(0)-Verbindungen

Als $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_4)$ bekannt

Folie

18) Verbindungen des Galliums, Indiums und Thalliums

18.1 Vorbemerkung

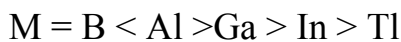
Im Vergleich mit Bor und Aluminium geringe praktische Bedeutung



Thalliumorganika in der Organischen Synthese (s.u.)

18.2 Verbindungen der Dreiwertigen Elemente

Lewis-Azidität R_3M :



Daher kaum Tendenz zur Dimerisierung (3c2e-Bindung)

Austausch der Alkylsubstituenten in „unsymmetrisch“ substituierten

Derivaten erst bei höherer Temperatur

Darstellung nach „klassischen“ Verfahren:



In zahlreichen Derivaten R_2MX liegen oligomere Strukturen vor; hierbei ist für In die Tendenz zur Aufweitung der KZ > 4 ersichtlich

Folie

Zahlreiche Komplexkationen des Typs R_2ML_2^+ bekannt.

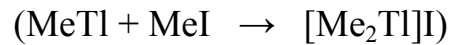
Sonderstellung des Thalliums durch

- Stabilität der Oxidationsstufe +I
- Stabilität niedriger Koordinationszahlen (Tl^+ isoelektronisch zu Hg)

Jedoch sind im Regelfall die Verbindungen des Typs R_3Tl stabiler als RTl

Darstellung





Strukturen

Hier weist Tl eine deutliche Tendenz zur Aufweitung der KZ auf
Folie

Chemische Eigenschaften von R_3M (M = Ga, In, Tl)

weitgehend analog zu Al

18.3 Verbindungen der Niederwertigen Erdmetalle

$\text{R}_2\text{M}-\text{MR}_2$

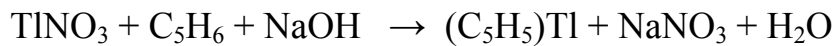
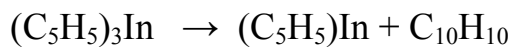
Stabilität $\text{Ga} > \text{In} \gg \text{Tl}$, nur mit raumerfüllenden Substituenten stabil

(R z.B. $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$)

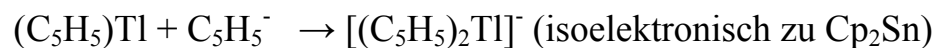
Verbindungen der Einwertigen Erdmetalle

$\text{C}_5\text{H}_5\text{M}$ (M = In, Tl)

Darstellung



$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Tl}$ ist stabil gegenüber Wasser (unlöslich)



Tafel

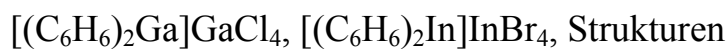
Struktur

Folie

Chemische Bindung

Folie

Benzolkomplexe



Folie

RM (R = Alkyl)

Darstellung und Struktur (im Regelfall tetramer (Cluster))

Gleichgewichte in Lösung

Im festen Zustand monomere Strukturen mit sehr sperrigen
Substituenten möglich

Folie

ER als Komplexligand isolobal zu CO (Akzeptorfunktion)

Folie

Reduktion (M = Ga) zum Nullwertigen Zustand möglich

RGa^- isoelektronisch zu RC

Struktur und Bindung von $\text{R}_2\text{Ga}_2^{2-}$

Folie

18.4 Verwendung von Organothallium-Verbindungen

in der Organischen Synthese

Thallium(I) wird auch in der Anorganischen Synthese wegen seiner
Reduktionsstabilität oft an Stelle von Silber(I) verwendet

Elektrophile Aromatische Thallierung

Tafel

Ketonsynthese

Tafel

19) Verbindungen der Gruppe 14-Elemente

19.1 Vorbemerkung

Organica der Gruppe 14-Elemente sind von großer technischer Bedeutung

Silicone als Werkstoffe

Zinnorganika als Fungizide (toxisch !)

Bleiorganica als Kraftstoffzusatz (toxisch °!)

Bei vielen Anwendungen steht die geringe Labilität der Bindung E-C
im Vordergrund. Begründung:

Leere Orbitale (d, σ^*) in ER_4 sind energetisch hochliegend

Folie

Jedoch bewirkt bei den schwereren Elementen die geringe thermodynamische Stabilität der Bindung E-C deren Charakter einer funktionellen Gruppe

Beispiele für Reaktionen

Tafel

Natur des leeren Orbitals, (p→d)_π-Wechselwirkung, negative Hyperkonjugation

Folie

Ausbildung von Koordinationspolymeren, Kettenbildung

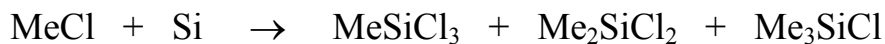
Tafel

19.2 Organosilizium-Verbindungen

Verbindungen des Siliziums der KZ 4

Synthese

a) Direktsynthese (Müller-Rochow-Verfahren)



Verwendet werden CuSi-Legierungen bei 300 °C

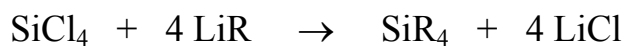
Mechanismus Müller-Rochow

- a) Bildung von CuSi
- b) Oxidation der Si-Oberfläche durch CuCl
- c) Bildung von CuCH₃ (Radikalmechanismus)

Tafel

Hierzu alternativ wird eine Radikalreaktion diskutiert (über CuMe!)

b) Metathese



In der Regel schlechte Ausbeuten, da der Halogen-Metall- Austausch konkurriert

c) Hydrosilylierung



Aktivierung durch Photolyse oder Zusatz von Radikalbildnern erforderlich.

Struktur und Bindung

In der klassischen Organosilizium-Chemie liegen Si-Tetraederzentren vor, die mit C(sp³)-Atomen verknüpft sind (Bindungslänge C-Si ca. 190 pm); höherer s-Anteil (z.B. in Silaolefinen R₂Si=CR'₂ oder Acylsilanen R₃Si-C(O)R' schwächt die SiC-Bindung).

Reaktionen

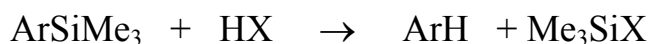
a) Spaltung der SiC-Bindung

Wegen der hohen Stabilität (D SiC 318 kJ/mol) schwierig und nur unter Nutzung des Nachbargruppeneffekts möglich (thermische Dissoziation von Me₄Si ab 700 °C!).

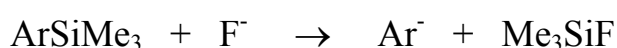
Schema Reaktivität SiC

Tafel

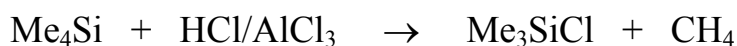
Beispiele:



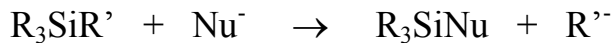
Verlauf analog zur Elektrophilen Aromatischen Substitution, HX = CF₃CO₂H, CF₃SO₃H u.a.



Begünstigt durch die hohe SiF-Bindungsenergie (565 kJ/Mol).



Erfordert drastische Bedingungen und die Gegenwart starker Lewis-Säuren.



gelingt im Allgemeinen nur bei hochaktiven Silanen, z.B. $(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_2$ (Ringspannung).

b) Reaktionen unter Erhaltung der SiC-Bindung

Sehr gebräuchlich wegen der Stabilität der SiC-Bindung die hier als „Schutzgruppe“ fungiert.

Beispiel:

Silicon-Synthese



Technisch bedeutsamste Organoelement-Synthese (900000 tato 1989)

Folie

Bindung im Si-O-Si-Fragment

Tafel

Silazane, Silthiane

Tafel

Verbindungen des subvalenten Siliziums

Übersicht

Folie

Koordinationszahl, Bindigkeit, Bindungsordnung, Oxidationszahl

Tafel

Bedeutung der sterischen Abschirmung

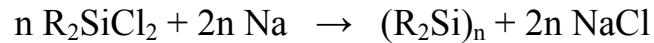
Kinetische Stabilisierung

Raumerfüllende Substituenten

Tafel

Silylene

Polymerisation der Stammverbindung



Ketten und Ringe

Erzeugung von β -SiC

Tafel

Erzeugung der Monomeren, Charakterisierung in der Gasphase

bzw. Matrix möglich

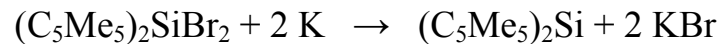
Tafel

Elektr. Struktur

Vergleich Carben/Silylen

Tafel

Stabiles Silylen



Tafel

Komplexe des Silylens ($\text{L}_2\text{Pt}=\text{SiR}_2$)

Tafel

Silene

Verletzung der Doppelbindungsregel erfordert sterische
Abschirmung

Erzeugung *in situ*, Koordination, stabile Silene

Tafel

Silabenzole und Silacyclopentadienide

Tafel

Disilene

Geringere Stabilität gegenüber Silenen

Darstellung

Tafel

Struktur

Folie

Koordination

Tafel

Silin

Unbekannt in kondensierter Phase

Instabil geg. Umlagerung zum Silyliden

Tafel

Silylkationen und Anionen

Problem der isolierten Ionen

Tafel

Silylradikale

Tafel

14) Organophosphor-Verbindungen

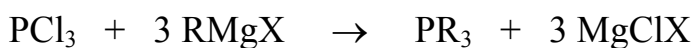
Analog zur Organischen Chemie des Siliziums weist die PC-Bindung wegen ihrer hohen thermodynamischen und kinetischen Stabilität den Charakter einer Schutzgruppe auf; chemische Veränderungen solcher Substanzen laufen somit in der Regel unter Erhalt dieser Bindung ab. Die in der Schrägbeziehung im PSE sichtbar werdende Verwandtschaft der Elemente C und P hat, wenn auch in stark abgeschwächter Form, eine etwa dem Silizium nicht erreichbare Variationsbreite von Phosphor-Verbindungen in struktureller Hinsicht zur Folge. Dem trägt die Besprechung dieser Verbindungen, geordnet nach Strukturtypen, Rechnung. Eine detaillierte Beschreibung wird nur für die Substanzklasse der Phosphane vorgenommen.

14.1 Phosphane

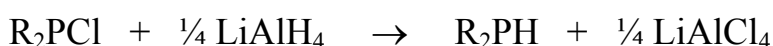
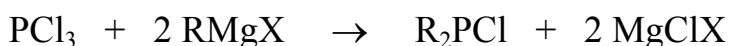
In der Literatur wird zwischen primären (RPH_2), sekundären (R_2PH) und tertiären (R_3P) Phosphanen unterschieden. Synthese und Reaktivität werden von der Beschaffenheit des Substituenten wesentlich beeinflusst.

Synthese

a) Metathese

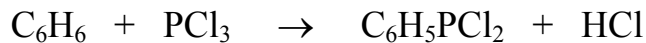


Beim Aufbau primärer und sekundärer Phosphane ist nachfolgend die Reduktion der Chlorphosphane erforderlich



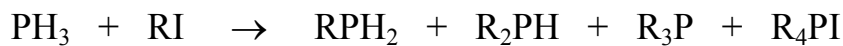
Bei der Synthese primärer und sekundärer Phosphane treten vielfach Trenn- und Optimierungsprobleme auf (Konkurrenzreaktionen).

b) Elektrophile Aromatische Substitution



Die Reaktion (Friedel-Crafts-Typ) erfordert die Präsenz von Lewis-Säuren (z.B. AlCl_3). Der Aufbau tertiärer Phosphane ist nur mit aktivierten Aromaten (z.B. N,N-Dimethylanilin) möglich.

c) Alkylierung



Der Verlauf ist stark von den Reaktionsbedingungen sowie der Beschaffenheit von R abhängig. Meist werden die Arbeiten in flüss. Ammoniak durchgeführt. Bei Verwendung von Phosphiden (z.B. Ca_3P_2) wird meist nur das Phosphonium-Salz erhalten. PH_3 wird in der Technik *in situ* erzeugt.

d) Carbophosphanierung



Technisch bedeutsam als PH_3 -Speicher (reversibel bei kleinem pH-Wert).

Struktur

Pyramidaler Aufbau, Bindungswinkel XPX' $92 - 109^\circ$ Die Geometrie wird gesteuert vom Platzanspruch der Substituenten (PX_3 : $\text{X} = \text{H}$, 92° , $\text{X} = \text{}^t\text{Bu}$, 109°) und vom induktiven Effekt der Substituenten (EN Aryl > Alkyl, Bent'sche Regel). Hiervon ist der s-Anteil des freien Elektronenpaares und somit seine Basizität abhängig.

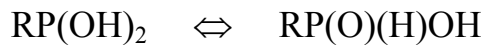
Reaktionen

Phosphane sind starke Basen bzw. Nucleophile; die reaktivität ist in hohem Maße von der Geometrie (s.o.) abhängig. Zahlreiche Reaktionen unter Bildung von R_3PH^+ (Base), $\text{R}_3\text{P}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$; Reduktionsmittel), R_4P^+

(Nucleophil) und R_3P-M ($M =$ Metallkomplex-Fragment; Ligand) sind bekannt.

14.2 Phosphonige Säure und Derivate

Das Resonanzgleichgewicht liegt, analog zur Phosphorigen Säure, auf der rechten Seite



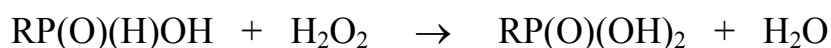
(Ausnahme: $R = CF_3$). Hingegen liegt in den Estern und Amiden trivalentes Phosphor vor.

Synthese

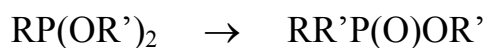


Reaktionen

Wichtige Reaktionen sind die Oxidation zu Derivaten der Phosphonsäure (s.u.), z.B.



sowie die Michaelis-Arbuzov-Umlagerung



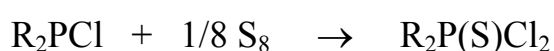
14.3 Phosphonsäuren und Derivate

Phosphonsäuren und Phosphinsäuren (s.u.) sind die phosphororganischen Analoga der Carbonsäuren und weisen eine hierzu verwandte Chemie auf.

Synthese

a) Oxidation von Phosphonigsäure-Derivaten (s.o.)

b) Substitution in Phosphonsäure-Chloriden, z.B.

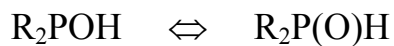




Die direkte Einfügung des Organyl-Restes R durch Umsetzung von POCl_3 bzw. PSCl_3 mit Organolithium-Verbindungen bzw. Grignard-Reagentien führt in einer Nebenreaktion zur Reduktion der Phosphorkomponente und wird deshalb nur in Ausnahmefällen verwendet.

14.4 Phosphinige Säure, Phosphinsäure und Derivate

Phosphinige Säuren zeigen die bei den Phosphonigen Säuren beschriebene Tautomerie



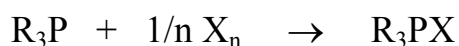
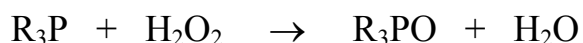
und sollten daher besser als sek. Phosphanoxide bezeichnet werden. Ester $[\text{R}_2\text{P(OR}'\text{)}]$ und Amide $[\text{R}_2\text{P(NR}'\text{)}_2]$ sind aus den entsprechenden Chloriden R_2PCl zugänglich und entsprechen in ihren Eigenschaften formal den Derivaten der Phosphonigen Säure.

Durch Oxidation sind die Derivate der Phosphinsäuren $\text{R}_2\text{P(O)OH}$ zugänglich, deren Anionen u.a. in der Komplexchemie Bedeutung erlangt haben (Carboxylat-Analoge).

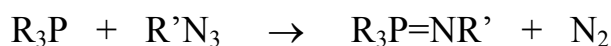
14.5 Tert. Phosphanoxide und Derivate

Synthese

tert. Phosphanoxide sind durch Oxidation der entspr. Phosphane, am besten mit H_2O_2 , zugänglich (Triplett-Sauerstoff reagiert nur langsam). Sulfide, Selenide und telluride sind durch Oxidation mit den Elementen erhältlich.

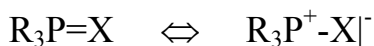


Die analogen Imide sind durch Umsetzung der Phosphane mit Aziden bzw. der Dichlorphosphorane mit Aminen zugänglich.

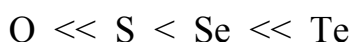


Struktur und Reaktionen

Die Lage des Resonanzgleichgewichts



beeinflusst Struktur und Reaktivität dieser Verbindungen. Die Ylid-artige Struktur wird von den Substituenten X in abnehmender Folge stabilisiert (vgl. hierzu die „Doppelbindungsregel“):



Für $\text{X} = \text{NR}'$ hängt die Polarisierung der π -Elektronendichte von den Eigenschaften von R' ab:

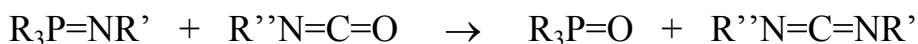


Eine hohe Polarisierung bedingt einen geringeren Platzbedarf von X (vgl. VSEPR-Konzept) und eine hohe Reaktivität im Sinne der Basizität bzw.

Nucleophilie:



($\text{E} = \text{H}^+, \text{R}^+, \text{M}$ u.a.). Diese kann im Sinne der Staudinger-Reaktion genutzt werden:



14.6 Phosphonium-Methylide

Diese sind wegen ihrer hohen Polarität als Spezial- bzw. Grenzfall des o.gen. Problems anzusehen („Wittig-Ylide“).

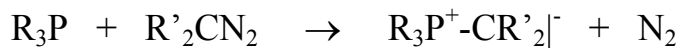
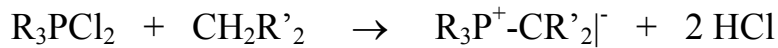
Synthese

Häufigster Fall ist die Deprotonierung von αH -Phosphonium-Salzen:



Die hohe Basizität vieler Wittig-Ylide (der Einfluß von R' entspricht dem in Phosphanaminen s.o.) führt zu individuellen Anforderungen bei der Wahl des Deprotonierungsmittels (Basenstärke, Adduktbildung u.a.)

Weitere Synthesemethoden, z.B.



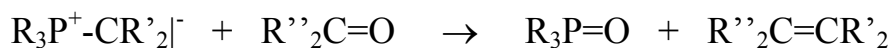
sind auf Einzelfälle beschränkt.

Struktur

Die Strukturdiskussion konzentriert sich auf die Frage der π -Elektronenverteilung in der formalen PC-Doppelbindung; die Bindungslänge (ca. 1.69 Å) ist gegenüber der Einfachbindung (ca. 1.82 Å) bei planarer Umgebung des Methylen-Kohlenstoffs deutlich verkürzt. Der Befund wird als Folge der elektrostatischen Kontraktion in der ylidischen Grenzstruktur, nicht aber als Erhöhung der Bindungsordnung im Sinne der Doppelbindung (hohe energetische Lage der leeren d-Orbitale am Phosphoratom!) interpretiert.

Reaktionen

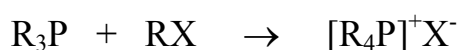
Als klassische Reaktion ist die Wittig-Reaktion (Spezialfall der o.gen. Staudinger-Reaktion) zu nennen; ihre Bedeutung für die stereoselektive Olefinsynthese vor allem in der Naturstoffchemie (komplexe Diskussion über den Reaktionsmechanismus !) kann hier nicht eingehend behandelt werden:



Weitere Anwendungen basieren auf der hohen Basizität (Umkehr der Bildungsreaktion) und Nucleophilie (Verwendung als Komplexliganden) der Wittig-Ylide.

14.7 Phosponium-Salze

Phosponium-Salze aliphatischer Phosphane sind durch Alkylierung zugänglich



Die Synthese aromatischer Phosphonium-Salze (z.B. Ph_4P^+) erfordert die Präsenz von Lewis-Säuren. Phosphonium-Kationen finden Verwendung als große, nicht-nucleophile Kationen zur Stabilisierung von Salzen mit großen, nucleophilen Gegenionen.

14.8 Phosphorane

Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von Phosphonium-Verbindungen mit Metallorganylanen:



Der Aufbau gelingt nur bei Verwendung aromatischer Substituenten; aliphatisch substituierte Kationen werden von der eingesetzten Base zu Wittig-Yliden deprotoniert.

Phosphorane liegen als Neutalmoleküle mit trigonal-bipyramidaler Geometrie vor; zum Aufbau der Bindungen wird die Beteiligung von d-Orbitalen (!) bzw. die Verwendung einer 4e3c-Bindung (p_z) diskutiert. Phosphorane reagieren mit Wasser zu Phosphanoxiden.

14.9 Phosphoranate

Salze der Zusammensetzung $\text{M}^+[\text{PR}_6]^-$ sind nur unter Nutzung des Chelat-Effekts stabil und werden durch direkte Metathese erhalten:



($\text{Li}_2[\text{C}_{12}\text{H}_8]$ = 2,2'-Dilithiobiphenyl)

Organische Halophosphoranate $[\text{R}_n\text{PX}_{6-n}]^-$ (R = Alkyl, Aryl; X = F, Cl; n = 1,2) sind durch Halogenid-Addition an die entsprechenden Phosphorane zugänglich.

In allen Verbindungen liegt verzerrt oktaedrisch koordinierter Phosphor vor.