

- Email:** [dino.berthold@cup.lmu.de](mailto:dino.berthold@cup.lmu.de) oder [dino.berthold@cup.uni-muenchen.de](mailto:dino.berthold@cup.uni-muenchen.de)
- Labor:** Haus F, 4.001–4.003
- Termine:** 16.4.2023–16.7.2023: Dienstags, 9:15-11:00 Uhr HS Wieland
- Klausur:**  
Klausur: Donnerstag, 1.8.2023 10:00-12:00 Uhr HS Buchner  
Nachklausur: Freitag, 27.9.2023 10:00-12:00 Uhr HS Baeyer
- Begleitskript:** auf Moodle herunterladen: Eintrittschlüssel: OCIV\_Berthold\_2024
- Fragemöglichkeit:** Forum auf Moodle eingerichtet
- Übungen:** zu jedem größeren Themenblock

**Begleitliteratur:**

- *Organic Chemistry* J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, **2012**. ISBN: 0199270295.  
UB (LMU): VK 5010 C622.
- *Reaktionsmechanismen* R. Brückner, **2004**. ISBN: 3827415799. UB (LMU): VK 6001 B889.
- *Strategic applications of named reactions in organic synthesis* L. Kürti, B. Czako, **2005**. ISBN: 0124297854. UB (LMU): VK 6000 K95.
- *Organometallchemie* C. Eschenbroich, **2008**. ISBN: 3835101676. UB (LMU): Volltext, VH 9701 E49.
- *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis* J. F. Hartwig, **2010**. ISBN: 189138953X. UB (LMU): ?
- *Myer's Handouts* A. G. Myers. <https://faculty.chemistry.harvard.edu/myers/pages/chem-115-handouts>.

## 0 Inhaltsverzeichnis & Relevanz der Themen für Klausur nach Farbcode

<b>Farbcode:</b>	<b>Schwarz:</b>	von grundsätzlicher Relevanz = Verständnis auf jeden Fall klausurrelevant
	<b>Blau:</b>	eventuell klausurrelevant („Einserbremse-Aufgabe“)
	<b>Rot:</b>	<u>nicht klausurrelevant</u>

## 1 Einführung und Definitionen

### 1.1 Koordinationschemie vs. Metallorganische Chemie

### 1.2 Historie

### 1.3 Nomenklatur und Elektronenzählung

#### 1.3.1 Haptizität $\eta$

#### 1.3.2 e<sup>-</sup>-Zählung

### 1.4 Elektronegativität und Stabilität/Reaktivität

### 1.5 Allgemeine Mechanismen zur Darstellung von Metallorganischen Verbindungen

#### 1.5.1 Oxidative Addition:

- a) Konzertiert
- b) S<sub>N</sub>2-ähnlich
- c) Radikalisch

#### 1.5.2 Direkte Deprotonierung

#### 1.5.3 Halogen-Metall-Austausch:

- a) Radikalisch
- b) Anionische Substitution

#### 1.5.4 Transmetallierung

#### 1.5.5 Umlagerungen

## 2 Metallorganische Verbindungen des s-Blocks

### 2.1 Alkalimetall-Organyle

*Li*

#### 2.1.1 Struktur

#### 2.1.2 Reaktivität

#### 2.1.3 Darstellung von Organolithium-Verbindungen:

- a) Metall-Insertion via radikalischer Oxidativer Addition

#### *Einschub:* *Baldwin-Regeln*

- b) Halogen-Li-Austausch
- c) Dirigierte Metallierung = dirigierte Deprotonierung

- d) Shapiro-Reaktion
- e) Brook-Umlagerung: 3.2.3. c)
- f) Carbolithierungen

## 2.2 Erdalkalimetall-Organyle

Mg

2.2.1 Stabilität

2.2.2 Reaktivität

2.2.3 Darstellung von Grignard-Verbindungen:

- a) Radikalische Oxidative Addition in R–X-Bindung = Grignard-Reaktion
- b) Halogen-Mg-Austausch
- c) Dirigierte Metallierung = dirigierte Deprotonierung
- d) Transmetallierung
- e) Carbomagnesierung

## 2.3 Pseudo-Erdalkalimetall-Organyle

Zn

2.3.1 Stabilität

2.3.2 Reaktivität

2.3.3 Darstellung von Zn-Organyle:

- a) Radikalische Oxidative Addition in R–X-Bindung
- b) Halogen-Zn-Austausch
- c) Dirigierte Metallierung = dirigierte Deprotonierung
- d) Transmetallierung

## 3 Metallorganische Verbindungen des *p*-Blocks = Organo-Halbmetail-Verbindungen

### 3.1 Organoborverbindungen

B

3.1.1 Nomenklatur

3.1.2 Darstellung von Organobor-Verbindungen:

- a) Transmetallierung
- b) Hydroborierung

3.1.3 Reaktivität:

- a) B-Zn-Austausch
- b) B-Mg-Austausch
- c) Zweifel-Olefinierung
- d) Allylierungen: diastereoselektiv = racemisch

<b>3.2</b>	<b>Organosilizium- &amp; Organozinnverbindungen</b>	<i>Si, Sn</i>
3.2.1	Nomenklatur	
3.2.2	Darstellung von Organosilinanen & -stannanen:	
	a) Transmetallierung	
	b) Hydrosilylierung: siehe 4.1.1. g)	
3.2.3	Reaktivität:	
	a) Nucleophiler Angriff von Vinylsilanen an Elektrophile	
	b) Nucleophiler Angriff von Allylsilanen an Elektrophile: Allylierungen: diastereoselektiv = racemisch	
	c) Brook-Umlagerung	
	d) Überführung Sn-Organyle in Li-Organyle	
	e) Peterson-Olefinierung	
<b>4</b>	<b>Metallorganische Verbindungen des d-Blocks = Organo- Übergangsmetall-Verbindungen</b>	
	<i>Ti (&amp; Zr), Pd &amp; Ni &amp; (Fe), Pd &amp; Ir, Ru &amp; Mo, Cu, Au &amp; (Ag)</i>	
<b>4.1</b>	<b>Chemie der frühen Übergangsmetalle</b>	<i>Ti (&amp; Zr)</i>
4.1.1	Reaktivität:	
	a) $\beta$ -Hydrid-Eliminierung	
	b) Ziegler-Natta-Prozess	
	c) Reaktionen mit C–C-Mehrfachbindungen: Metallische Reduktion, $\beta$ -Hydrid-Eliminierung & Reduktive Eliminierung	
	d) Kulinkovitch-Reaktion	
	e) Olefinierungen im Lewis-sauren Medium	
	f) Hydrozirkonierung durch Schwartz-Reagenz: Zirkonium-Walk	
	g) Zirkonium-katalysierte Carboaluminierung	
<i>Einschub:</i>	<i>Regioselektive Synthese funktionalisierter disubstituierter Doppelbindungsbausteine</i>	
	h) Radikalische Redoxreaktionen mit Ti	
<b>4.2</b>	<b>Chemie der klassischen = mittleren Übergangsmetalle</b>	<i>Pd &amp; Ni &amp; Pd &amp; Ir, Ru &amp; Mo, etc.</i>
4.2.1	Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion	<i>Cr</i>
4.2.2	Metathese	<i>Mo &amp; Ru (&amp; W)</i>
4.2.3	Cycloadditionen mit Alkinen & Olefinen (z. B. Pauson-Khand-Reaktion)	<i>Co</i>
4.2.4	Kreuzkupplungen	<i>Pd, Ni</i>
4.2.5	Heck-Reaktion	<i>Pd</i>
<i>Einschub:</i>	<i>Catellani-Reaktion</i>	<i>Pd</i>
4.2.6	Buchwald-Hartwig	<i>Pd</i>
4.2.7	Asymmetrische Allylische Substitution	<i>Pd, Ir, (Rh)</i>

4.2.8	Hydroformylierung	<i>Rh, Co</i>
4.2.9	Wacker-Oxidation	<i>Pd</i>
<b>4.3</b>	<b>Chemie der späten Übergangsmetalle</b>	<i>Cu &amp; Au</i>
4.3.1	Cu-Organyle	<i>Cu</i>
4.3.2	LA-Katalyse mit Au <sup>I</sup>	<i>Au</i>

# 1. Einführung und Definitionen

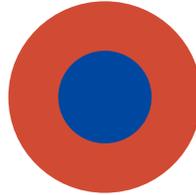
## 1.1. Koordinationschemie vs. Metallorganische Chemie

### Koordinationschemie

≙ Komplexchemie

### Metallorganische Chemie

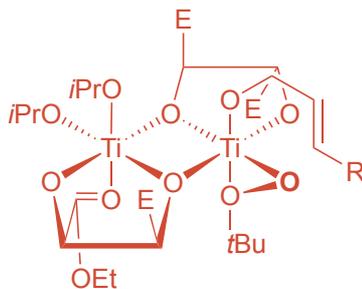
≙ Chemie der Organometallkomplexe  
(M–C-Bindung)



Unterscheidung gültig für alle Substrate, Katalysatoren & Intermediate = Zwischenstufen  
(beobachtbar) ≠ Übergangszustände

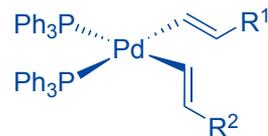
#### Beispiel:

stereogenerierendes Intermediat der Sharpless-Epoxidierung



#### Beispiel:

produktgenerierendes Intermediat von Pd-katalysierten Kreuzkupplungen

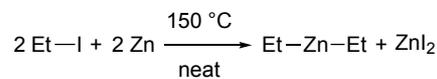


## 1.2. Historie

Edward Frankland (1825-1899):

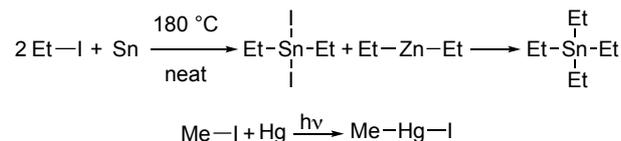
- Zink-Organyle: E. Frankland *Liebigs Ann. Chem.* **1848**, 71, 171.

Oxidative Addition (OA):



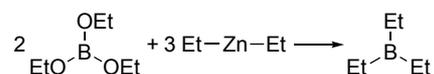
- Zinn- und Quecksilber-Organyle: E. Frankland *Liebigs Ann. Chem.* **1853**, 85, 329.

Oxidative Addition (OA):



- Bor-Organyle: E. Frankland, B. F. Duppa *Liebigs Ann. Chem.* **1860**, 115, 319.

Transmetallierung (TM):

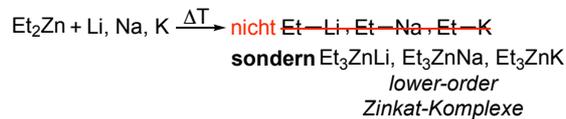


In dieser Zeit von weiteren Chemikern noch viele weitere Hauptgruppenelement-Organyle hergestellt: u. a. Sb-, Pb-, Al- und Si-Organyle.

James A. Wanklyn (1834-1906): J. A. Wanklyn *Justus Ann. Chem.* **1858**, 108, 67.

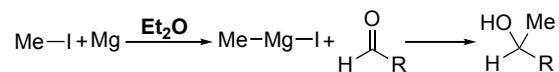
Wiederlegung durch Georg Wittig (*Angew. Chem.* **1958**, 70, 65):

keine Transmetallierung (TM) von unedlerem (kleine EN) zu edlerem Metall (hohe/größere EN):



F. A. Victor Grignard (1871-1935): V. Grignard *Compt. Ed.* **1900**, 130, 1322.

Entdeckung der Grignard-Verbindungen: **NP 1912**

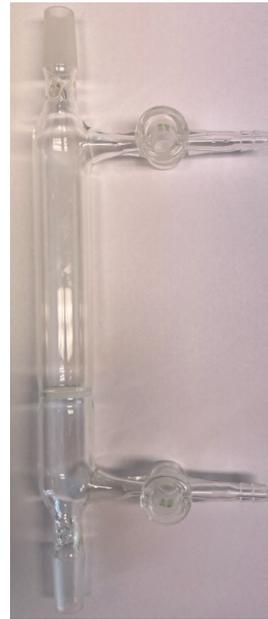


Wilhelm Schlenk (1870-1939):

Durchbruch metallorganischer Verbindungen aufgrund von ihm entwickelter und eingeführter Laborarbeitstechniken: inertes (unter Luft- und Wasserausschluss) Arbeiten

### Schlenk-Line



**Schlenk-Kolben****Schlenk-Rohre****Schlenk-Fritte**

## 1.4. Elektronegativität und Reaktivität/Stabilität

Betrachtung des Periodensystems (mit den für uns nützlichen Details):

Ordnungszahl — 6 — 2.6 — EN (Pauling)  
 C  
 e<sup>-</sup>-Konfiguration — 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>

1 H 1s <sup>1</sup> 2.2																	2 He 1s <sup>2</sup>				
3 Li 2s <sup>1</sup> 1.0	4 Be 2s <sup>2</sup> 1.6															5 B 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> 2.0	6 C 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> 2.6	7 N 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> 2.6	8 O 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> 3.4	9 F 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> 4.0	10 Ne 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
11 Na 3s <sup>1</sup> 0.9	12 Mg 3s <sup>2</sup> 1.3															13 Al 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup> 1.6	14 Si 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> 1.7	15 P 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> 2.1	16 S 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> 2.6	17 Cl 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup> 3.2	18 Ar 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
19 K 4s <sup>1</sup> 0.8	20 Ca 4s <sup>2</sup> 1.0	21 Sc 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> 1.4	22 Ti 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 1.5	23 V 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 1.6	24 Cr 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> 1.7	25 Mn 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 1.6	26 Fe 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 1.8	27 Co 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 1.9	28 Ni 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 1.9	29 Cu 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 1.9	30 Zn 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 1.7	31 Ga 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> 1.8	32 Ge 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> 2.0	33 As 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> 2.2	34 Se 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> 2.6	35 Br 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> 3.0	36 Kr 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>				
37 Rb 5s <sup>1</sup> 0.8	38 Sr 5s <sup>2</sup> 1.0	39 Y 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 1.2	40 Zr 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 1.3	41 Nb 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> 1.6	42 Mo 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> 2.2	43 Tc 4d <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup> 1.9	44 Ru 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> 2.2	45 Rh 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup> 2.3	46 Pd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup> 2.2	47 Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 1.9	48 Cd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 1.7	49 In 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> 1.8	50 Sn 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> 1.7	51 Sb 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> 1.8	52 Te 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> 2.0	53 I 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> 2.7	54 Xe 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>				
55 Cs 6s <sup>1</sup> 0.8	56 Ba 6s <sup>2</sup> 1.0	57 La 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 1.1	72 Hf 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 1.2	73 Ta 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 1.5	74 W 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 2.4	75 Re 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 1.9	76 Os 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 2.2	77 Ir 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 2.2	78 Pt 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> 2.2	79 Au 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 2.4	80 Hg 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 1.9	81 Tl 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> 1.4	82 Pb 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> 1.5	83 Bi 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> 1.7							

- f-Block-Metalle aufgrund von Irrelevanz für diese Vorlesung weggelassen
- beachte: weitere EN-Skalen neben Pauling (→ basiert auf  $\Delta EN$ : EN(F) (3.98) = Referenz):  
 Allred-Rochow (→ basiert auf effektiver Kernladungszahl = wieviel Kernladung spürt äußerstes e<sup>-</sup>)  
 Mulliken (→ basiert auf Mittelwert der Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität)
- grün schraffiert: Besprechung der Synthese dieser Elemente → Reagenzien
- gelb schraffiert: Besprechung der Anwendung dieser Elemente in Katalysen → Katalysatoren

Detaillierteres Periodensystem:

**Periodensystem der Elemente**

Nichtmetalle		Nichtmetalle - Edelgase	
Halbmetalle (veraltet bzw. vereinfacht)			
Metalle		Metalle - Übergangsmetalle (Nebengr.)	
Metalle - Lanthanide		Metalle - Actinide	

Relative Atommasse [u] oder Molare Masse [g/mol]: **12,0107**

Ordnungszahl (Anzahl der Protonen): **6** **C** **Elementsymbol**

Schmelzpunkt [°C]: **3650** **13** **Elektronenaktivität (Allred-Rochow)**

Siedepunkt [°C]: **4827** **2,25** **Metallstoff**

deutscher Name: **Carbonium**

Englische Bezeichnung (nach IUPAC): **Carbonium**

Hg = flüssig (bei 20°C)

Al = fest

N = gasförmig

U = kein stabiles Isotop ist bekannt

\* = künstlich hergestelltes Element

Erstellt von W. Hölzel  
<http://www.w-hoelzel.com>

IUPAC - Empfehlung  
Von Chemical Abstracts Service bis 1986 verwendet

	I Alkalimetalle 1 IA	II Erdalkalimetalle 2 IIA																	VIII Edelgase 18 VIIIA			
1	1,00794 <b>1 H</b> -259 0,08 Wasserstoff Hydrogen																			4,0026 -272 -269 0,17 Helium Helium		
2	6,941 <b>3 Li</b> 182 1 1342 0,53 Lithium Lithium	9,012182 <b>4 Be</b> 1278 1,5 2090 1,85 Beryllium Beryllium																		18,9984 -219 -188 1,58 Fluor Fluorine	20,1797 -249 -246 0,84 Neon Neon	
3	22,98977 <b>11 Na</b> 97,8 1 882 0,97 Natrium Sodium	24,305 <b>12 Mg</b> 649 1,2 1307 1,74 Magnesium Magnesium																		30,97376 -101 -107 3,54 Stickstoff Nitrogen	35,453 -128 -106 2,95 Chlor Chlorine	39,948 -189 -186 1,66 Argon Argon
4	39,0983 <b>19 K</b> 63,3 0,9 760 0,86 Kalium Potassium	40,078 <b>20 Ca</b> 859 1 1484 1,54 Calcium Calcium	44,95591 <b>21 Sc</b> 1539 1,2 2881 2,99 Scandium Scandium	47,867 <b>22 Ti</b> 1660 1,3 3287 4,51 Titan Titanium	50,9415 <b>23 V</b> 1890 1,5 3380 6,09 Vanadium Vanadium	51,9961 <b>24 Cr</b> 1857 1,6 3687 7,14 Chrom Chromium	55,845 <b>25 Mn</b> 2652 1,6 2750 7,87 Mangan Manganese	58,9332 <b>26 Fe</b> 2438 1,7 2700 7,87 Eisen Iron	58,6934 <b>27 Co</b> 2495 1,8 2700 8,91 Kobalt Cobalt	63,546 <b>28 Ni</b> 2453 1,8 2890 8,91 Nickel Nickel	65,39 <b>29 Cu</b> 2089 1,8 2837 8,91 Kupfer Copper	69,723 <b>30 Zn</b> 420 1,7 2607 7,14 Zink Zinc	69,723 <b>31 Ga</b> 298 1,8 2400 8,92 Gallium Gallium	72,64 <b>32 Ge</b> 937 2 813 5,72 Germanium Germanium	74,9216 <b>33 As</b> 613 2,2 625 4,81 Arsen Arsenic	78,96 <b>34 Se</b> 217 2,5 685 4,81 Selen Selenium	79,904 <b>35 Br</b> -7 -7 3,14 Brom Bromine	83,8 <b>36 Kr</b> -157 -157 3,48 Krypton Krypton				
5	85,4678 <b>37 Rb</b> 38,9 0,9 686 1,53 Rubidium Rubidium	87,62 <b>38 Sr</b> 769 1 1384 2,63 Strontium Strontium	88,90585 <b>39 Y</b> 1523 1,1 3288 4,47 Yttrium Yttrium	91,224 <b>40 Zr</b> 1852 1,2 4277 6,51 Zirkonium Zirconium	92,90638 <b>41 Nb</b> 2468 1,2 4942 8,58 Niob Niobium	95,94 <b>42 Mo</b> 2617 1,3 5560 10,3 Molybdän Molybdenum	98,9063 <b>43 Tc</b> 2722 1,4 5897 11,5 Technetium Technetium	101,07 <b>44 Ru</b> 3380 1,5 6000 12,5 Ruthenium Ruthenium	106,42 <b>45 Rh</b> 3627 1,6 6207 12,4 Rhodium Rhodium	107,8682 <b>46 Pd</b> 3956 1,5 6894 12 Palladium Palladium	107,8682 <b>47 Ag</b> 4078 1,8 731 10,5 Silber Silver	112,411 <b>48 Cd</b> 322 1,5 765 8,84 Cadmium Cadmium	114,818 <b>49 In</b> 157 1,5 2000 7,31 Indium Indium	118,71 <b>50 Sn</b> 232 1,7 2270 7,29 Zinn Tin	127,6 <b>51 Sb</b> 631 1,8 2689 6,69 Antimon Antimony	127,6 <b>52 Te</b> 217 2 2689 6,25 Tellur Tellurium	126,9045 <b>53 I</b> 114 2,2 184 4,94 Jod(iod) Iodine	131,293 <b>54 Xe</b> -112 -107 5,49 Xenon Xenon				
6	132,9055 <b>55 Cs</b> 28,4 0,9 669 1,85 Cäsium Francium	137,327 <b>56 Ba</b> 725 1 1640 3,65 Barium Barium	La-Lu LANTHANIDE	178,49 <b>72 Hf</b> 2227 1,2 4602 13,3 Hafnium Hafnium	180,9479 <b>73 Ta</b> 2996 1,3 5425 16,7 Tantal Tantalum	183,84 <b>74 W</b> 3407 1,4 5927 19,3 Wolfram Tungsten	186,207 <b>75 Re</b> 3180 1,5 6207 21 Rhenium Rhenium	190,23 <b>76 Os</b> 3045 1,5 6640 22,6 Osmium Osmium	192,227 <b>77 Ir</b> 3438 1,6 6894 22,7 Iridium Iridium	195,078 <b>78 Pt</b> 3707 1,8 7204 23,8 Platin Platinum	196,9665 <b>79 Au</b> 3009 1,9 7897 19,3 Gold Gold	200,59 <b>80 Hg</b> 357 1,5 8390 13,5 Quecksilber Mercury	204,3833 <b>81 Tl</b> 304 1,4 8420 11,5 Thallium Thallium	207,2 <b>82 Pb</b> 328 1,6 8830 11,3 Blei Lead	208,9804 <b>83 Bi</b> 271 1,7 9684 9,8 Bismut/Wismuth Bismuth	208,9824 <b>84 Po</b> 209 1,8 209 9,2 Polonium Polonium	209,9871 <b>85 At</b> 302 2 317 9,2 Astatin Astatine	222,0176 <b>86 Rn</b> -71 -71 9,23 Radon Radon				
7	223,0197 <b>87 Fr</b> 27 0,9 677 Francium Francium	226,0254 <b>88 Ra</b> 700 1 1140 5,5 Radium Radium	Ac-Lr ACTINIDE	261,1089 <b>104 Rf</b>	262,1144 <b>105 Db</b>	263,1186 <b>106 Sg</b>	262,1231 <b>107 Bh</b>	265,1306 <b>108 Hs</b>	266,1378 <b>109 Mt</b>	269 <b>110 Ds</b>	272 <b>111 Rg</b>	277 <b>112 Cn</b>	287 <b>113 Uut</b>	289 <b>114 Fl</b>	288 <b>115 Uup</b>	289 <b>116 Lv</b>	293 <b>117 Uus</b>	294 <b>118 Uuo</b>				

LANTHANIDE

138,9055 <b>57 La</b> 920 1,1 3457 Lanthan Lanthanum	141,116 <b>58 Ce</b> 798 1,1 3257 Cer Cerium	140,9077 <b>59 Pr</b> 912 1,1 3212 Protactinium Protactinium	144,24 <b>60 Nd</b> 1010 1,1 3278 Neodym Neodymium	146,9151 <b>61 Pm</b> 1080 1,1 2730 Promethium Promethium	150,36 <b>62 Sm</b> 1072 1,1 2778 Samarium Samarium	151,964 <b>63 Eu</b> 822 1 2587 Europium Europium	157,25 <b>64 Gd</b> 1409 1,1 2233 Gadolinium Gadolinium	158,9253 <b>65 Tb</b> 1400 1,1 2044 Terbium Terbium	162,5 <b>66 Dy</b> 1409 1,1 2233 Dysprosium Dysprosium	164,9303 <b>67 Ho</b> 1409 1,1 2233 Holmium Holmium	167,259 <b>68 Er</b> 1545 1,1 2233 Erbium Erbium	168,9342 <b>69 Tm</b> 1409 1,1 2233 Thulium Thulium	173,04 <b>70 Yb</b> 1545 1,1 2233 Ytterbium Ytterbium	174,967 <b>71 Lu</b> 1656 1,1 3402 Lutetium Lutetium
--	--	--	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	---	--

ACTINIDE

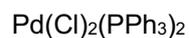
227,0278 <b>89 Ac</b> 3200 10,1 Actinium Actinium	232,0381 <b>90 Th</b> 750 1,1 4990 Thorium Thorium	231,0359 <b>91 Pa</b> 1554 1,1 4030 Protactinium Protactinium	238,0289 <b>92 U</b> 1122 1,2 3818 Uran Uranium	237,0482 <b>93 Np</b> 640 1,2 3902 Neptunium Neptunium	244,0642 <b>94 Pu</b> 644 1,2 3902 Plutonium Plutonium	243,0614 <b>95 Am</b> 694 1,2 3907 Americium Americium	247,0703 <b>96 Cm</b> 1340 1,2 3110 Curium Curium	247 <b>97 Bk</b> 988 1,2 3110 Berkelium Berkelium	251,0796 <b>98 Cf</b> 900 1,2 3110 Californium Californium	252,0829 <b>99 Es</b> 252 1,2 3110 Einsteinium Einsteinium	257,0951 <b>100 Fm</b> 257 1,2 3110 Fermium Fermium	258,0986 <b>101 Mv</b> 258 1,2 3110 Mendelevium Mendelevium	259,1009 <b>102 No</b> 259 1,2 3110 Nobelium Nobelium	262,11 <b>103 Lr</b> 262 1,2 3110 Lawrentium Lawrentium
--	--	---	---	--	--	--	---	---	--	--	---	---	---	---

Ionencharakter  $i$  (= ionischer Anteil) von Organometall-Bindungen:

Metall	H (= Referenz)	Hg	Zn	Mg	Li	Na	K	Cs
$i$ [%]	0	2	10	20	40	60	80	90

## 1. Übungsblatt:

1. Nachfolgend seht ihr einige Metallkomplexe. Zeichnet eine 3D-Struktur der Komplexe. Bestimmt die Haptizität der vorkommenden Liganden und ermittelt, ob es sich um einen 16-e<sup>-</sup>- oder 18-e<sup>-</sup>-Komplex handelt. Gebt hierfür nicht nur die aktuelle Oxidationsstufe, sondern auch die eventuell nächstwahrscheinlichere an.



## 2. Metallorganische Verbindungen des s-Blocks

### 2.1. Alkalimetall-Organyle: Zunahme von $\Delta EN \rightarrow$ Zunahme des Ionencharakter und Reaktivität

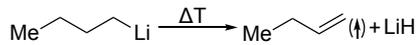
1		Ordnungszahl—6										2.6—EN (Pauling)				2																			
H		C												He																					
1s <sup>1</sup>		e <sup>-</sup> -Konfiguration—2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>												1s <sup>2</sup>																					
3	1.0	4	1.6											5	2.0	6	2.6	7	2.6	8	3.4	9	4.0	10											
Li	2s <sup>1</sup>	Be	2s <sup>2</sup>											B	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	C	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	N	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	O	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	F	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	Ne	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>										
11	0.9	12	1.3											13	1.6	14	1.7	15	2.1	16	2.6	17	3.2	18											
Na	3s <sup>1</sup>	Mg	3s <sup>2</sup>											Al	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	Si	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	P	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	S	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	Cl	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	Ar	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>										
19	0.8	20	1.0	21	1.4	22	1.5	23	1.6	24	1.7	25	1.6	26	1.8	27	1.9	28	1.9	29	1.9	30	1.7	31	1.8	32	2.0	33	2.2	34	2.6	35	3.0	36	
K	4s <sup>1</sup>	Ca	4s <sup>2</sup>	Sc	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	Ti	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	Cr	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	Mn	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	Fe	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Co	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Ni	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	Cu	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Zn	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	Ga	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	Ge	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	As	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	Se	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	Br	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	Kr	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
37	0.8	38	1.0	39	1.2	40	1.3	41	1.6	42	2.2	43	1.9	44	2.2	45	2.3	46	2.2	47	1.9	48	1.7	49	1.8	50	1.7	51	1.8	52	2.0	53	2.7	54	
Rb	5s <sup>1</sup>	Sr	5s <sup>2</sup>	Y	4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	Zr	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	Nb	4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	Mo	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	Tc	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	Ru	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	Rh	4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	Pd	4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	Ag	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	Cd	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	In	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	Sn	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	Sb	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	Te	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	I	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	Xe	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
55	0.8	56	1.0	57	1.1	72	1.2	73	1.5	74	2.4	75	1.9	76	2.2	77	2.2	78	2.2	79	2.4	80	1.9	81	1.4	82	1.5	83	1.7						
Cs	6s <sup>1</sup>	Ba	6s <sup>2</sup>	La	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Hf	4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	Ta	4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	W	4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	Re	4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	Os	4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	Ir	4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	Pt	4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	Au	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	Hg	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	Tl	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	Pb	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	Bi	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>						

### 2.1. Alkalimetall-Organyle: Struktur von Li-Organyle: links: MeLi-Tetramer; rechts: *n*BuLi-Hexamer

## 2.1. Alkalimetall-Organyle

Stabilität: *Organometallics in Organic Synthesis*, M. Schlosser, Ed., 171ff, Wiley: New York, 1994.

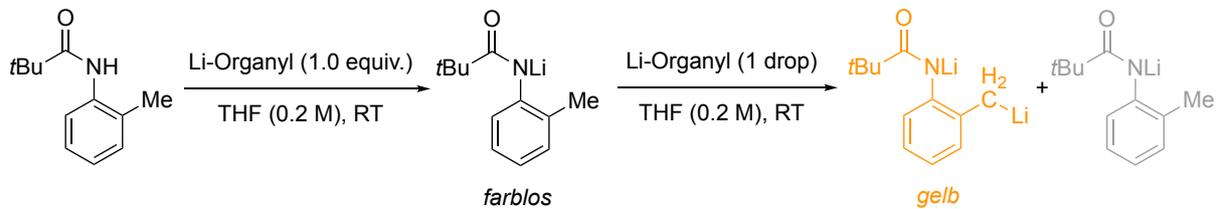
gegenüber T:



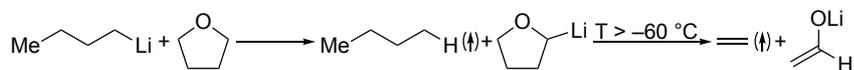
$\Delta T$ [°C]	Zersetzung pro Tag [%]	
	<i>n</i> BuLi ( <i>n</i> Hexan)	<i>s</i> BuLi ( <i>n</i> Pentan)
0	0.001	0.3
RT = 20	0.18	4.7
35	1.7	32

→ Titration (auch von neuen Organyllen) mit Suffert-Reagenz (z. B.):

J. Suffert *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 509-510.

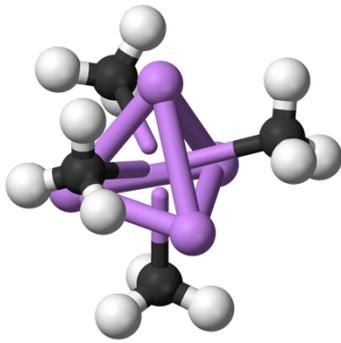


gegenüber Ether-LM:

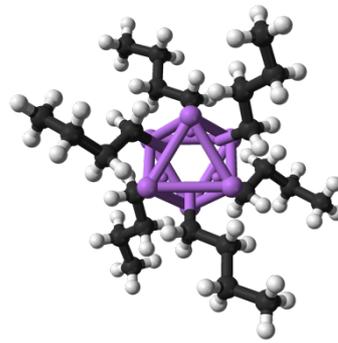


LM	T [°C]	Halbwertszeit $t_{1/2}$
$\text{Et}_2\text{O}$	RT = 25	6 d
THF	-30	5 d
	0	23.5 h
DME	RT = 25	10 min

## 2.1.1. Struktur von Li-Organylen



MeLi in *n*Hexan oder THF:  
Tetramer

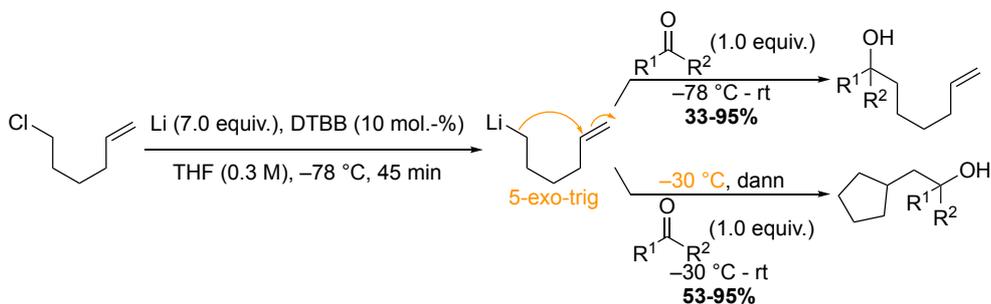


*n*BuLi in *n*Hexan:  
Hexamer

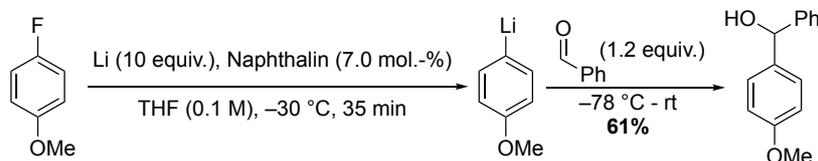
## 2.1.3. Darstellung von Organolithium-Verbindungen

## a) Metall-Insertion via radikalischer Oxidativer Addition

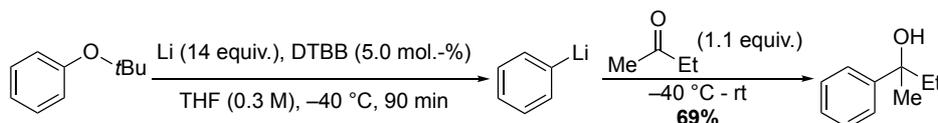
Alkylchloride: M. Yus, R. Ortiz, F. F. Huerta *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2957-2960.



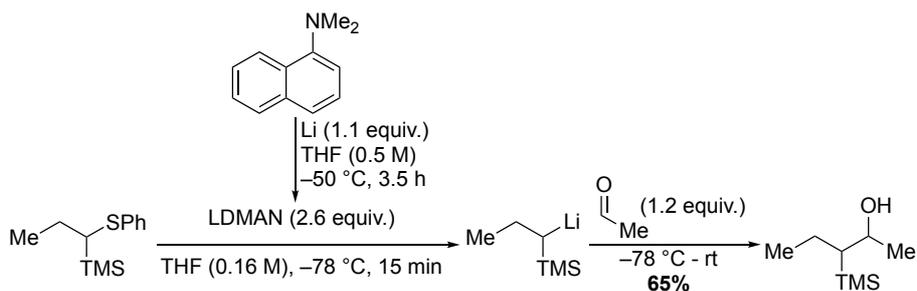
Arylfluoride: D. Guijarro, M. Yus *Tetrahedron* **2000**, 56, 1135-1138.



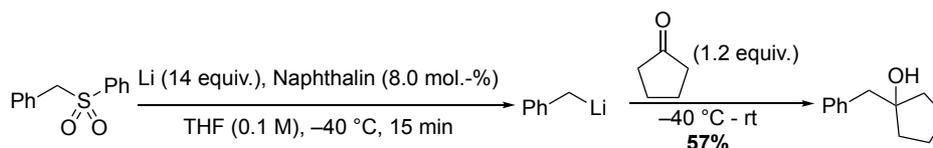
Arylether: A. Bachki, F. Foubelo, M. Yus *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7759-7762.



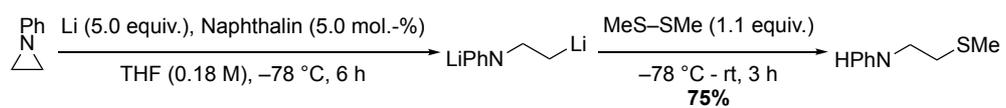
Thioether: T. Cohen, J. P. Sherbine, J. R. Matz, R. R. Hutchins, B. M. McHenry, P. R. Willey *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3245-3252.



Alkyl-Phenyl-Sulfolane: D. Guijarro, M. Yus *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2965-2968.



Insertion in N,O,S-Heterocyclen: J. Almena, F. Foubelo, M. Yus *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1649-1652.



## Exkurs: Baldwin-Regeln

Kinetische Vorhersage der Wahrscheinlichkeit, ob ein bestimmter Mechanismus zu einem Ringschluss führt (= experimentelle Befunde)

Nomenklatur:

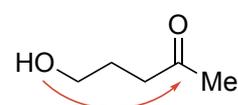
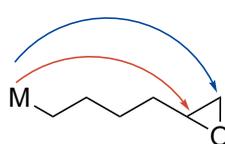
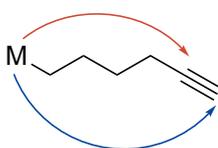
Anzahl der Ringglieder =  
Ringgröße

N

Stellung der zu brechenden  
Bindung relativ zum gebildeten  
Ring  
exo/endo

Hybridisierung des  
ringschließenden Atoms  
tet/trig/dig

Beispiele:

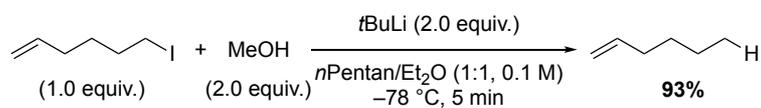


Regeln:

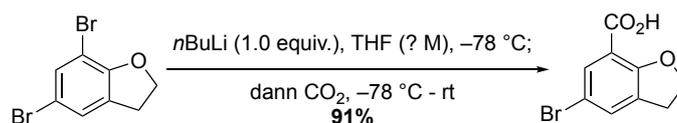
	exo			endo		
	dig	trig	tet	dig	trig	tet
3	X	✓	✓	✓	X	X
4	X	✓	✓	✓	X	X
5	✓	✓	✓	✓	X	X
6	✓	✓	✓	✓	✓	X
7	✓	✓	✓	✓	✓	X

b) Halogen-Lithium-Austausch ( $X = I \gg Br, (Cl)$ ):

beeindruckendes Beispiel der Kinetik: W. F. Bailey, J. J. Patricia, T. T. Nurmi, W. Wang *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1861-1861.



Insertion in C–Br-Bindung neben DG: R. A. Murphy, H. F. Kung, M.-P. Kung, J. Billings *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 171-178.



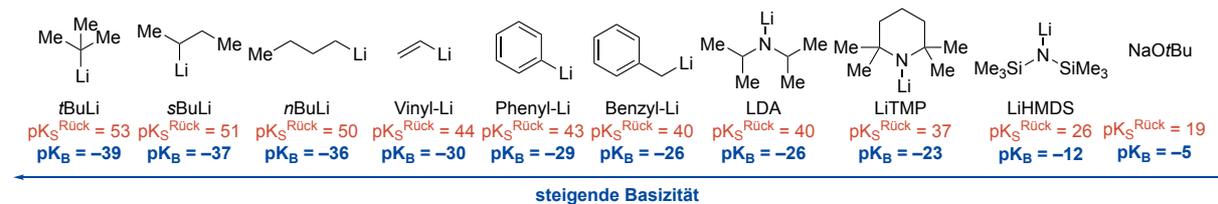
c) dirigierte Metallierung:

Gleichgewicht sollte möglichst weit ( $R-M/R-H \geq 10:1$ ) auf Produktseite liegen, sonst schlechte Ausbeute:

Vorhersage, ob oben genannte Bedingung erfüllt, über das Massenwirkungsgesetz und  $pK_B$ - und  $pK_S$ -Werte:

Reaktion der Säure mit $H_2O$ : $R-H + H_2O \xrightleftharpoons{K_S} R^- + H_3O^+$	$K_S = \frac{a(R^-) \cdot a(H_3O^+)}{a(R-H) \cdot a(H_2O)}$
Reaktion der Base mit $H_2O$ : $ba + H_2O \xrightleftharpoons{K_B} [ba-H]^+ + OH^-$	$K_B = \frac{a([ba-H]^+) \cdot a(OH^-)}{a(ba) \cdot a(H_2O)}$
Autoprotolyse von $H_2O$ : $H_3O^+ + OH^- \xrightleftharpoons{K_W (= 10^{14})} 2 H_2O$	$K_W = \frac{[a(H_2O)]^2}{a(H_3O^+) \cdot a(OH^-)} = 10^{14}$
Reaktion der Base mit $H_3O^+$ : $ba + H_3O^+ \xrightleftharpoons{K_B \cdot K_W} [ba-H]^+ + H_2O$	$K_B \cdot K_W = \frac{a([ba-H]^+) \cdot a(H_2O)}{a(ba) \cdot a(H_3O^+)} = \frac{1}{K_S^{Rück}}$
<b>Kombination der beiden grau-hinterlegten Säure-Base-Reaktionen:</b> $R-H + ba \xrightleftharpoons{K} R^- + [ba-H]^+$	$K = K_S \cdot K_B \cdot K_W = \frac{a(R^-) \cdot a([ba-H]^+)}{a(R-H) \cdot a(ba)} \geq \frac{100}{1}$ <b>unter Verwendung von <math>pK_{S/B}</math>-Werten:</b> $pK = pK_S + pK_B + pK_W = pK_S - pK_S^{Rück} \leq 2$

$pK_S$ - bzw.  $pK_B$ -Werte einiger Organolithium-Verbindungen und Basen (teilweise Abschätzungen) zur Orientierung:



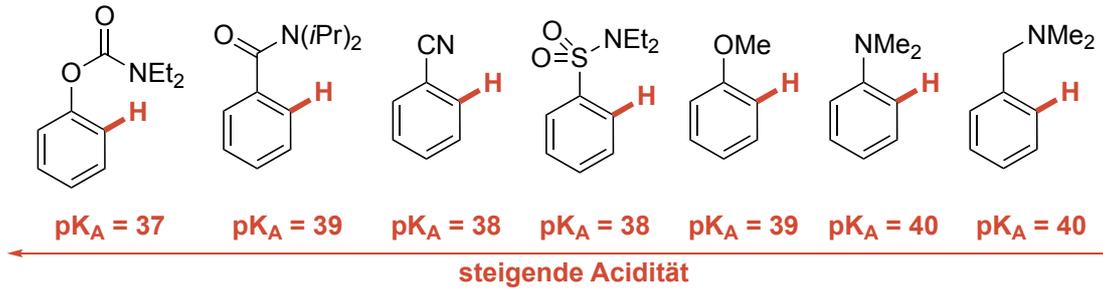
Schlossers Superbase (LICKOR):

Aufbrechen der  $nBuLi$ -Aggregate durch  $KOtBu$ :  $nBuLi \cdot KOtBu$   
 sehr basisch und reaktiv: Deprotonierung des sauersten Protons  $\rightarrow$  sogar basischer als  $tBuLi$

weitere Reagenzien mit analoger Wirkung: z. B. TMEDA

$\sigma$ -(ortho)-Lithierung:

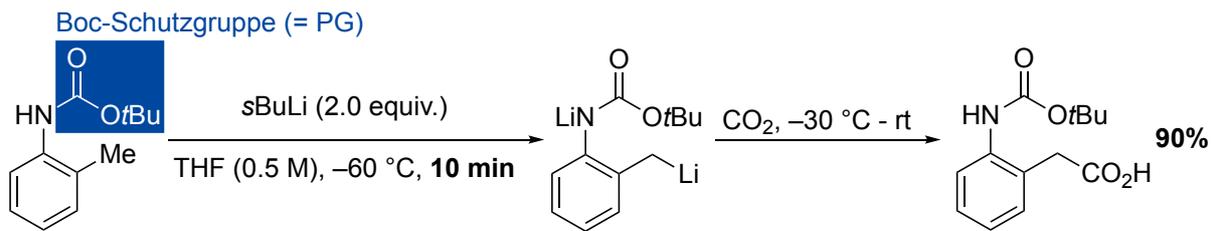
pK<sub>s</sub>-Werte einiger Aromaten (teilweise Abschätzungen) zur Orientierung:



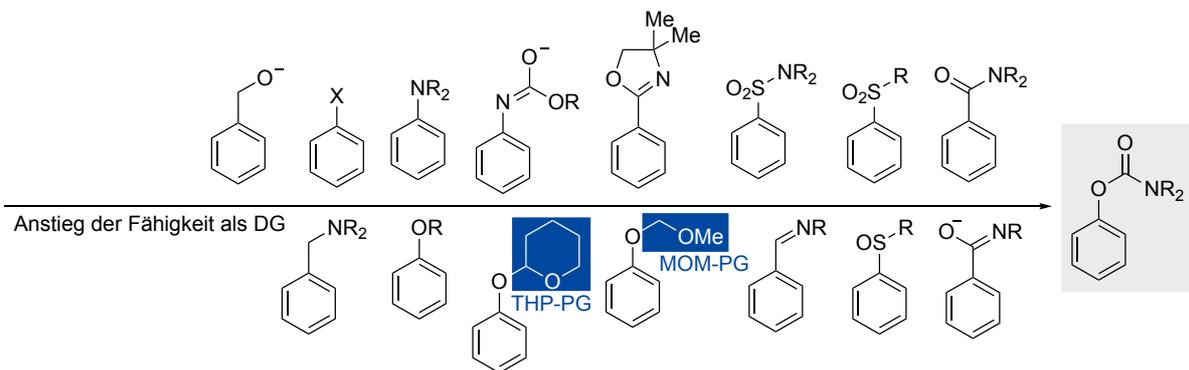
Review über *ortho*-Metallierung via Deprotonierung: V. Snieckus *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933.

## laterale Lithierung:

Beispiel:  $\sigma$ - vs. laterale Lithierung: R. D. Clark, Jahangir, J. A. Langston *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 23-30.

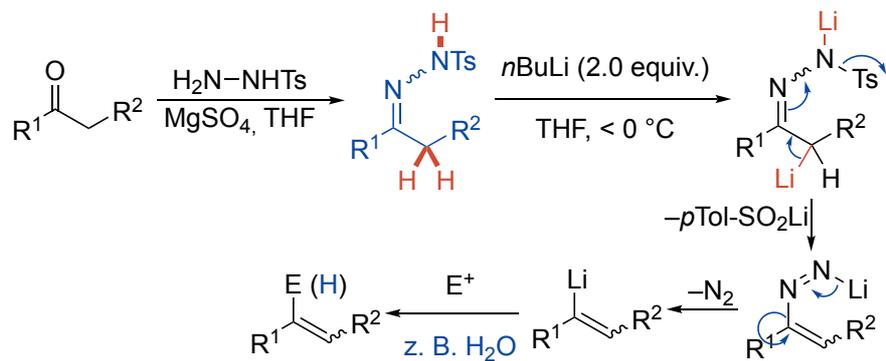


Weitere  $\sigma$ - bzw. lateral-dirigierende Gruppen: Fähigkeit der DG



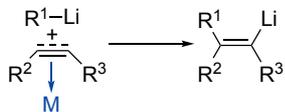
d) Shapiro-Reaktion:

Darstellung von 1-Vinyl-Li-Verbindungen aus Tosylhydrazonen



e) Brook-Umlagerung: siehe Kapitel 3.2.3. c)

f) Carbolithierungen: exotisch



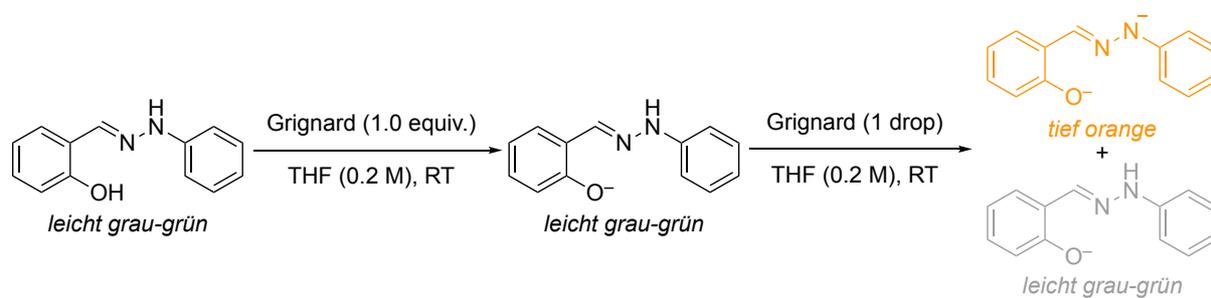
Aktivierung in der Regel notwendig  
verlaufen nicht konzertiert

Na- und K-Organyle: sehr exotisch aufgrund Reaktivität: häufige homolytische C–M-Bindungsspaltung  
→ Radikalbildung

## 2.2. Erdalkalimetall-Organyle:

2.2.1. Stabilität: Titration mit Love-Reagenz (z. B.):

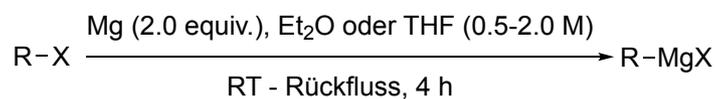
B. E. Love, E. G. Jones *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3755-3756.



## 2.2.3. Darstellung von Grignard-Verbindungen

## a) radikalische Oxidative Addition in R-X-Bindung

Vorschrift Grignard-Reaktion mit „Nachkochgarantie“:



R = Alkyl, Aryl, etc.;

X = Br, Cl:

*unproblematisch* → freie LM-Wahl

X = I:

problematisch: Wurtz-Kupplung

→ nur Et<sub>2</sub>O als LM (schlechte Löslichkeit von MgI<sub>2</sub> (= NP)) & T < RT

Magnesium turnings (2.00 equiv.) (for X = Cl: and splinter from glass pipette) were flame dried under high vacuum for at least 1 h (for X = Cl: and stirred vigorously under N<sub>2</sub> or Ar over night).



It was then overlaid with solvent (as less as possible)



and halide (10 mol.-%) was added at rt. The mixture was stirred until Grignard started (refluxing & greyish colour)

### Video



and the solution of the remaining halide in the remaining solvent was added at rt over 1 h. The resulting reaction mixture was refluxed for 3 h



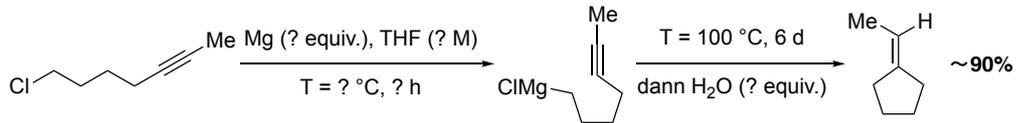
and then cooled to rt.

## e) Carbomagnesierung

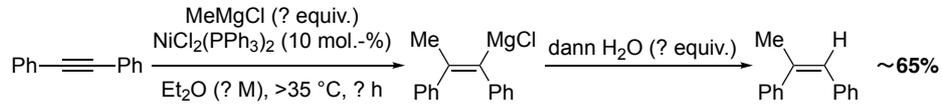
analog Carbolithierungen: exotisch

vor allem intramolekular oder dirigiert & mit LA-Aktivierungen:

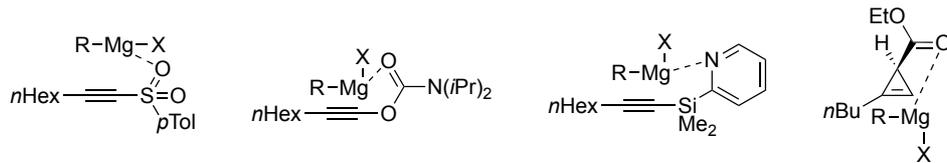
intramolekular: H. G. Richey, Jr., A. M. Rothman *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 1457-1460.



LA-katalysiert, intermolekular: J.-G. Duboudin, B. Jousseau *J. Organomet. Chem.* **1972**, 44, C1-C3 (1457-1459).



dirigiert, intermolekular:



### 2.3. Pseudoerdalkalimetall-Organyle:

Toleranz der Zink-Organyle gegenüber Funktionellen Gruppen:

→ Vorhersage schwierig, aber optimistischer: oftmals Weiterreaktion schneller als „Quenchen“ an FG

Brønstedt-saure Gruppen:  $(-\text{OH})$ ,  $(-\text{SH})$ ,  $-\text{NHCOR}$ ,  $(-\text{NHR})$ ,  $-\text{CH}_2\text{-EWG}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{R}$ , etc.

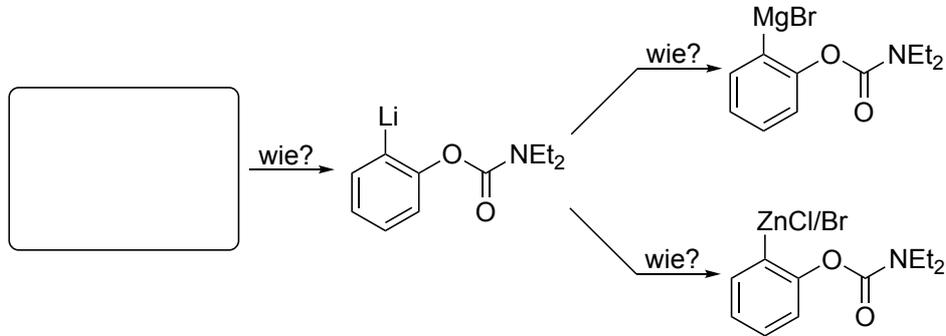
Lewis-saure Gruppen:  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}/(\text{H})$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}$ ,  $(-\text{CN})$ ,  $-\text{SO}_{1 \text{ od. } 2}\text{R}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}=\text{NR}$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}$ , etc.

(Pseudo)halogenide:  $-\text{OMs}$ ,  $\text{OTs}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $(\text{Br})$

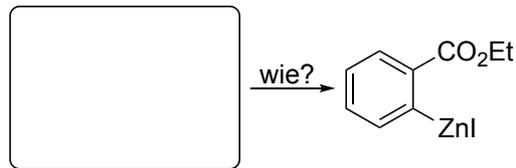
## 2. Übungsblatt:

1. Überlegen Sie sich wie Sie die nachfolgend gezeigten Metallorganyle darstellen würden:

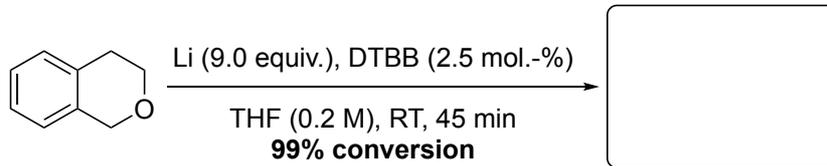
a)



b)



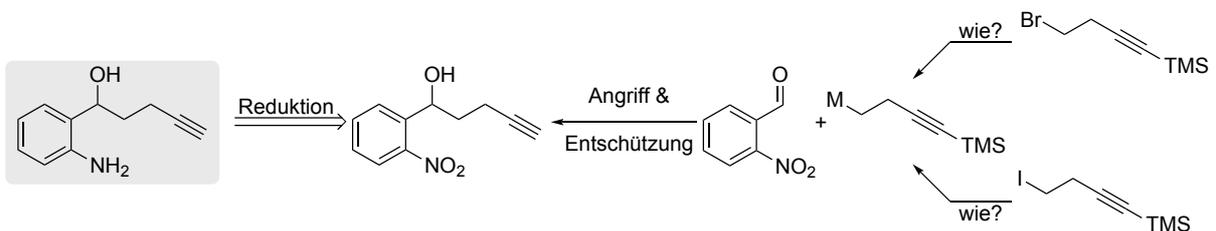
c)



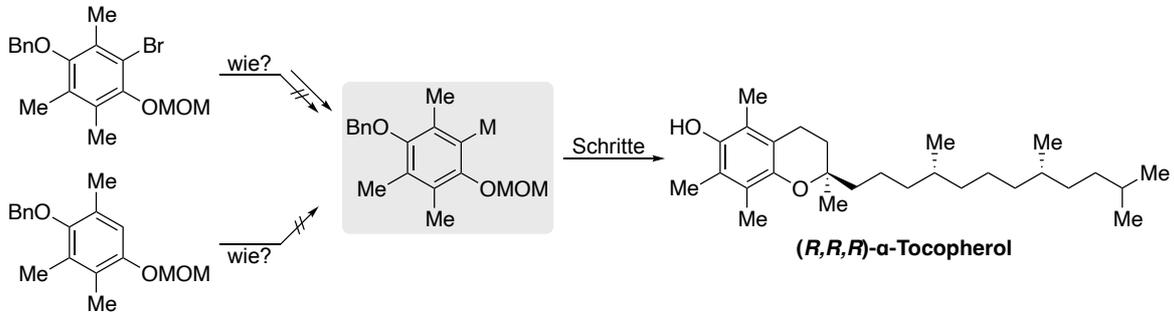
d)



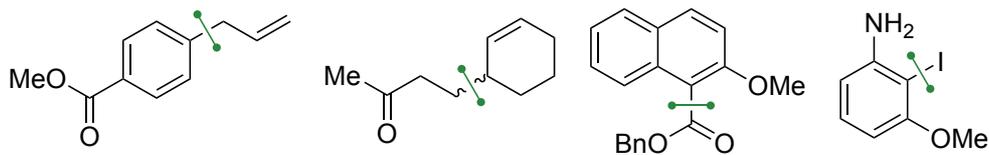
2. Überlegen Sie sich eine plausible Synthese für folgendes Zielmolekül, welches aus der Nitroverbindung durch Reduktion dargestellt werden kann. Beachten Sie – durch Wahl des geeigneten Metalls – für die Organometall-Reagenzien ihre Verträglichkeit von funktionellen Gruppen, sowie pK<sub>s</sub>-Werten. Welche Rolle spielt die TMS-Gruppe hier?



3. Nachfolgend sehen Sie – zuerst – fehrgeschlagene Versuche zur Darstellung des Aryl-Grignards zur Totalsynthese von (*R,R,R*)-Tocopherol. Welche Reagenzien könnte ihr Dozent zur  $\sigma$ -Lithierung verwendet haben und was ist entgegen seiner Erwartung tatsächlich passiert und warum? Wie hat er dann doch die Darstellung hinbekommen?

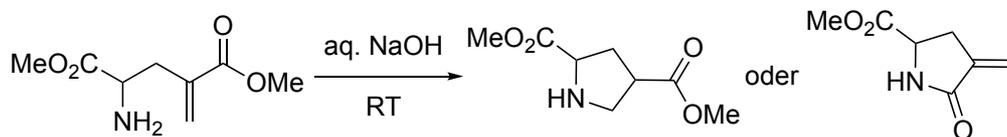


4. Wie und aus welchen einfachen Substraten würden Sie die nachfolgend gezeigten Produkte möglichst effizient (= wenig Schritte, möglichst hohe Ausbeute) darstellen? Orientieren Sie sich an den angedeuteten retrosynthetischen Bindungsbrüchen. Gegeben falls muss auch das Substrat auch noch aktiviert/geschützt werden.

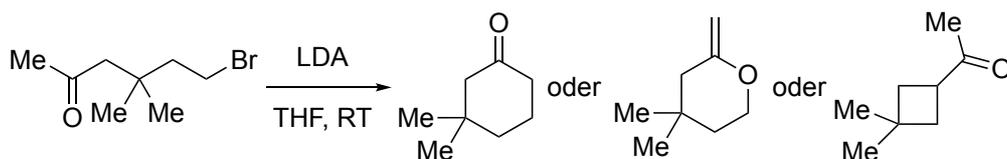


5. In einem Exkurs wurde Ihnen das Konzept der Baldwin-Regeln zur Nomenklatur und Vorhersage von Ringschlussreaktionen näher gebracht. Wenden Sie dieses auf folgende potentielle Ringschlussreaktionen an, d. h. geben Sie die korrekte Nomenklatur an und machen Sie eine Vorhersage, ob die Ringschlussreaktion wahrscheinlich ist.

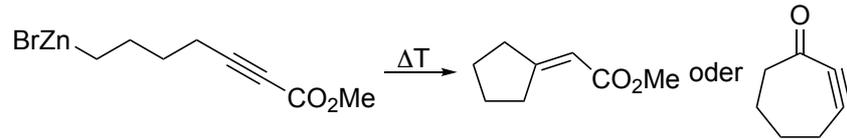
a)



b)

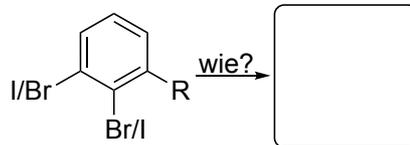


c)

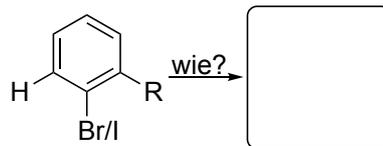


6. Der Einführung von Metallsubstituenten über die Varianten eines Halogen-Metall-Austauschs oder einer dirigierenden Metallierung an Aromaten ist folgendes Problem inhärent: liegt in ortho-Position eine Abgangsgruppe, wie beispielsweise ein (Pseudo)halogenid, vor, so reagiert das Organometall-Reagenz sehr schnell und quantitativ zum Arin weiter. Allerdings gibt es zwei alternative Möglichkeit unter Nutzung der oben genannten Reaktionstypen. Geben Sie für diese die Reagenzien und das regioselektiv zu erwartende Produkt an.

a) über Halogen-Metall-Austausch



b) über dirigierende Metallierung

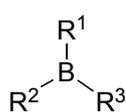


### 3. Metallorganische Verbindungen des *p*-Blocks

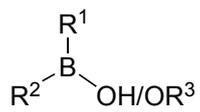
#### 3.1. Organoborverbindungen

##### 3.1.1. Nomenklatur

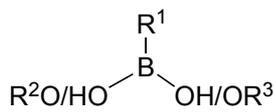
R = hier immer C oder H:



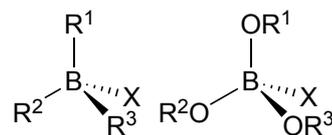
**Boran**



**Borinsäure(ester)**



**Boronsäure(ester)**



**Boronate**

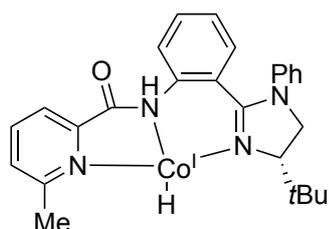
## 3.1.2. Darstellung von Organobor-Verbindungen

## b) Hydroborierung von Olefinen

Katalysatoren für regioselektive Hydroborierung mit Pinakolboran:

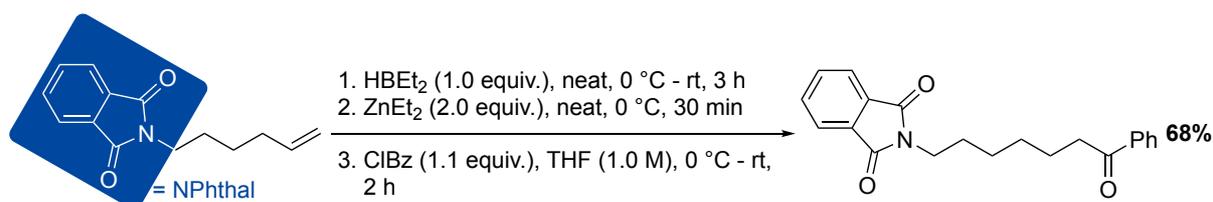
katalytisch  $[\{\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}\}_2] + \text{dppp}$ *anti*-Markovnikov

katalytisch

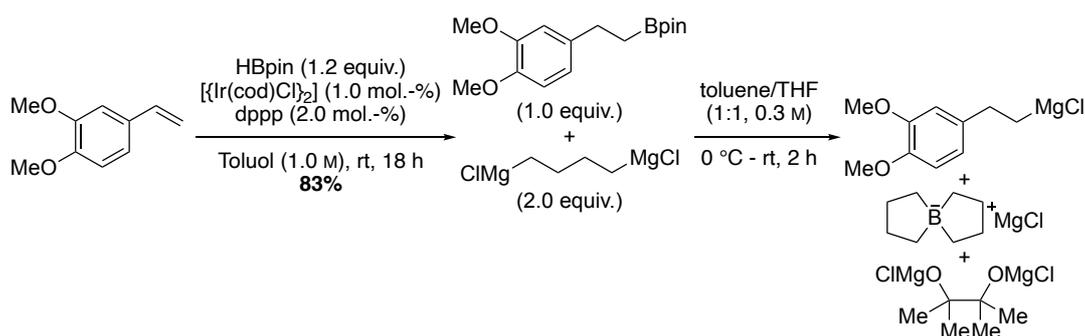


Markovnikov-selektiv &amp; enantioselektiv

c) Bor-Zink-Austausch (Knochel): F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.Y. Chavant, P. Knochel *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8229-8243.



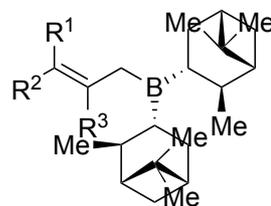
d) Bor-Magnesium-Austausch (Breit): M. A. Reichle, B. Breit *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5730-5734 & D. Berthold, B. Breit *Org. Lett.* **2020**, *22*, 565-568.



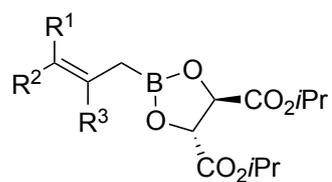
## b) Borallylierungen

diastereo- und enantioselektive Kontrolle:

## 1. Verwendung von Bor-chiralen Allylboronaten:

Brown-Allylierung:  $B(R^4)_2 = B((-)-IPC)_2$ 

Roush-Allylierung:

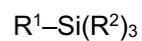


## 2. mit achiralen Allylboronaten &amp; chiraler LA

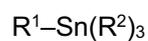
→ Vorlesung Stereochemie im M.Sc.

### 3.2. Organosilan- & Organostannan-Verbindungen

#### 3.2.1. Nomenklatur



Organosilane



Organostannane

#### 3.2.3. Reaktivität von Organosilanen und -stannanen

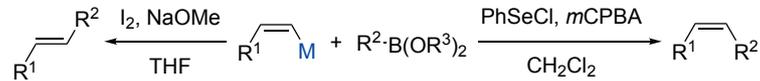
#### c) Überführung von Organostannanen in Lithiumorganyle:

entgegen der EN-Tendenz von Transmetallierungen

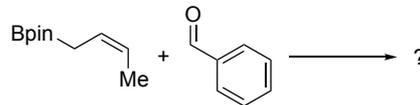


### 3. Übungsblatt:

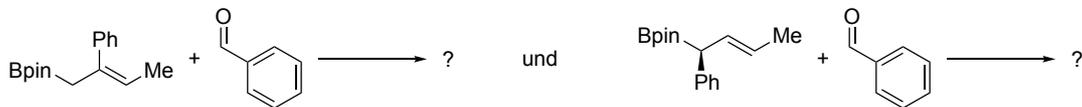
1. Aus Zeitgründen (und vielleicht Bequemlichkeitsgründen) wurde Ihnen in der Vorlesung für die Zweifel-Olefinierung nur die Reaktionen unter *anti*- bzw. *syn*-Eliminierungsbedingungen für ein *trans*-Metallolefin vorgestellt. Entwerfen Sie nun im Rahmen dieser Übung die entsprechende Reaktionsfolge für *cis*-Metallolefine.



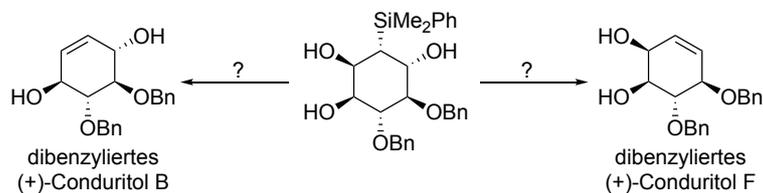
2. In der Vorlesung hörten Sie zudem von der B-Crotylierung von Aldehyden über den Zimmerman-Traxler-Übergangszustand. Überlegen Sie sich hierzu für *cis*-Crotylpinakolboran und Benzaldehyd die beiden diastereotopen und enantiotopen Übergangszustände. Treffen Sie anhand ersterer eine Aussage über die relative Stereokonfiguration des zu erwartenden racemischen Produkts.



3. Überlegen Sie sich die diastereomeren Übergangszustände und zu erwartende Produkte anhand der A-Werte für Cyclohexan-Derivate für die Reaktion der zwei gezeigten, höher substituierte B-Allyl-Verbindungen mit Benzaldehyd.



4. Abschließend wurde Ihnen die effiziente Synthese von höher substituierten Olefinen mittels der Peterson-Olefinierung vorgestellt. Diese wurde beispielweise in der divergenten Totalsynthese von (+)-Conditurol F und B eingesetzt. Geben Sie an welche Reaktionsbedingungen im nachfolgend gezeigten Schlüsselschritt wahrscheinlich verwendet wurden ohne die Originalliteratur zu Rate zu ziehen. Zeichnen Sie für beide Reaktionsbedingungen den entsprechenden relevanten, vereinfachten Übergangszustand.



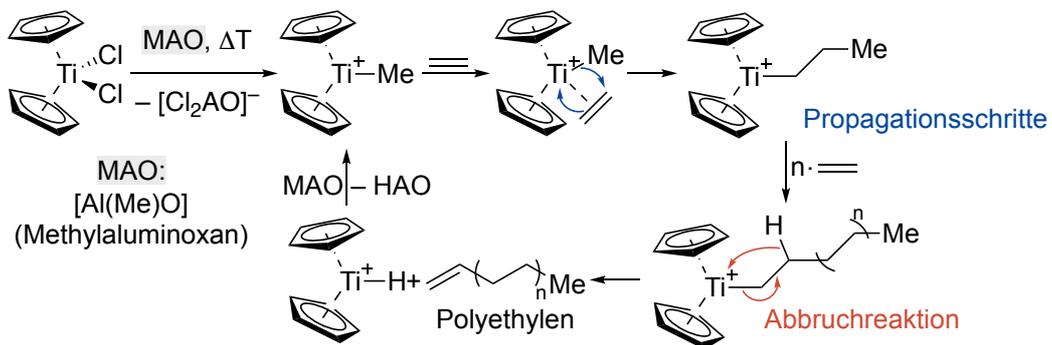
## 4. Metallorganische Verbindungen des d-Blocks

### 4.1. Chemie der frühen Übergangsmetalle

#### 4.1.1. Reaktivität

b) Ziegler-Natta-Prozess: Polyethylen-Synthese

Carbotitanierung und  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung

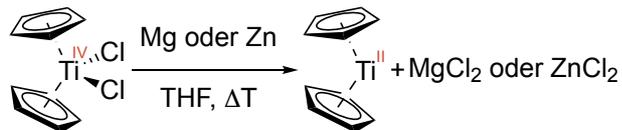


c) Reaktionen mit C–C-Mehrfachbindungen

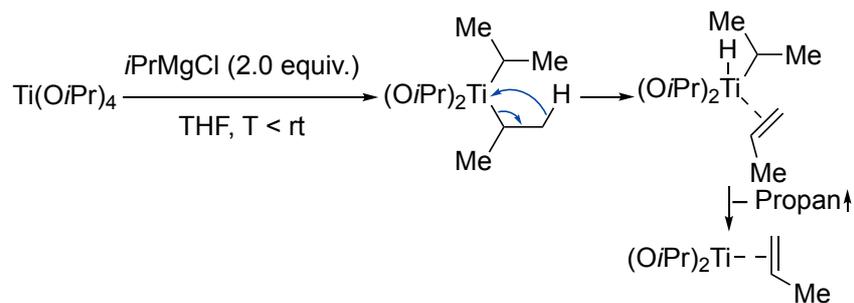
$[Ti^{II}]$ - &  $[Zr^{II}]$ -Komplexe:  $d^2$ -Komplexe  $\rightarrow$  reversible Oxidative Addition

Synthese dieser zweiwertigen Metallkomplexe:

- Metallische Reduktion mit unedlerem Metall

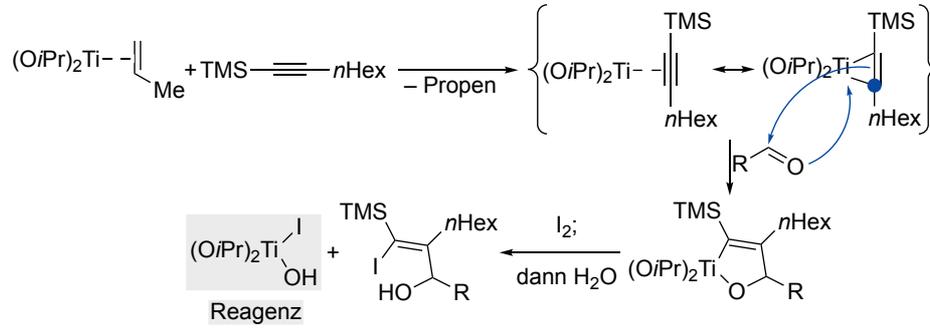


- durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung & reduktive Eliminierung

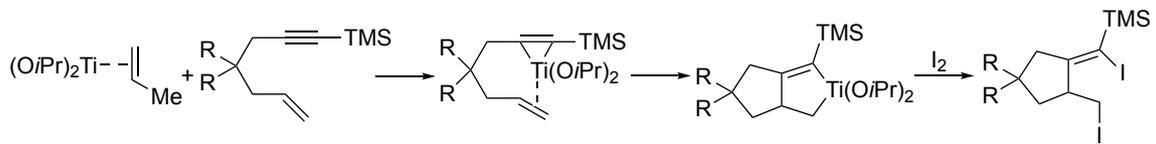


Beispiele zur Reaktivität dieser zweiwertigen Metallkomplexe:

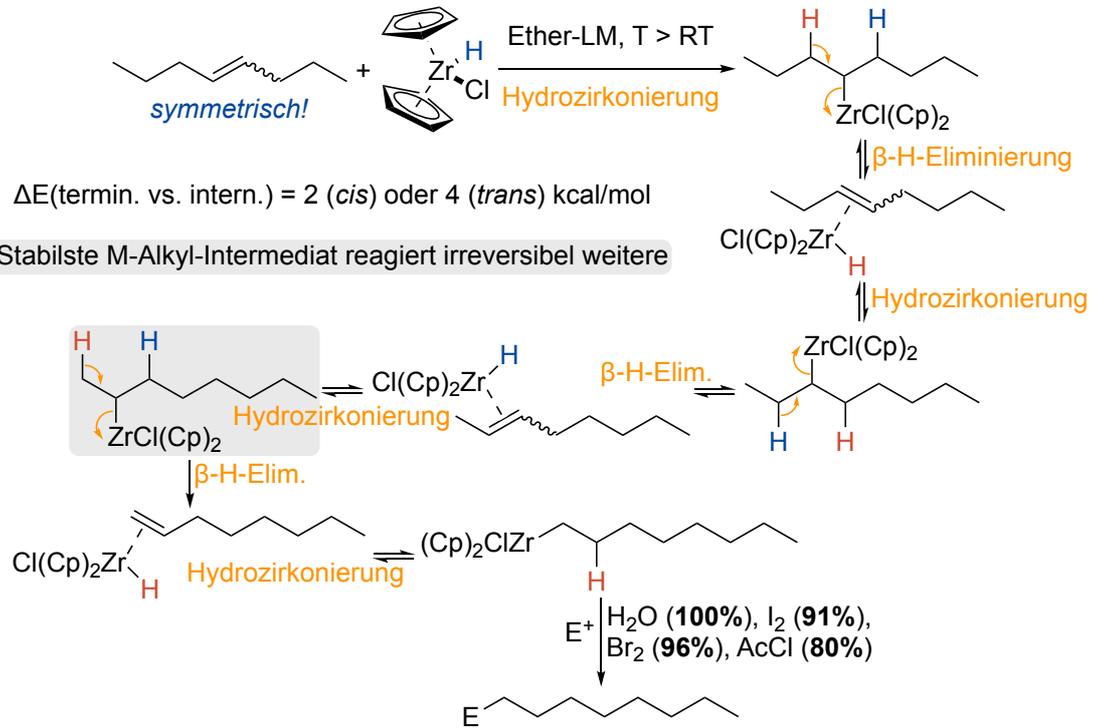
- Intermolekulare Reaktion mit Aldehyden:



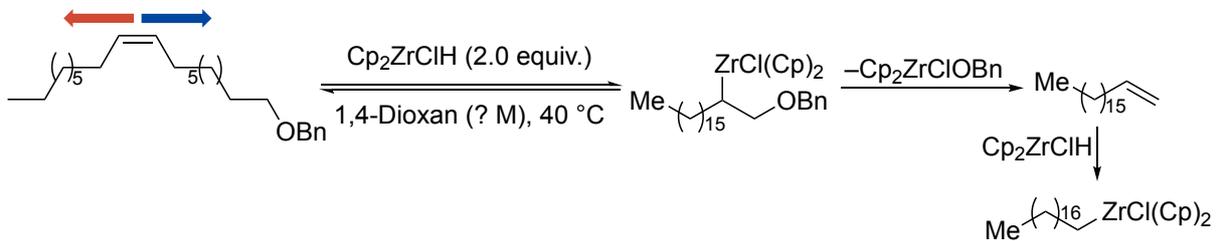
- Intramolekulare Reaktion mit Olefinen:



## f) Hydrozirkonierung mit dem Schwarz-Reagenz:

Zirkonium-Walk: D. W. Hart, J. Schwartz *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8115-8116.

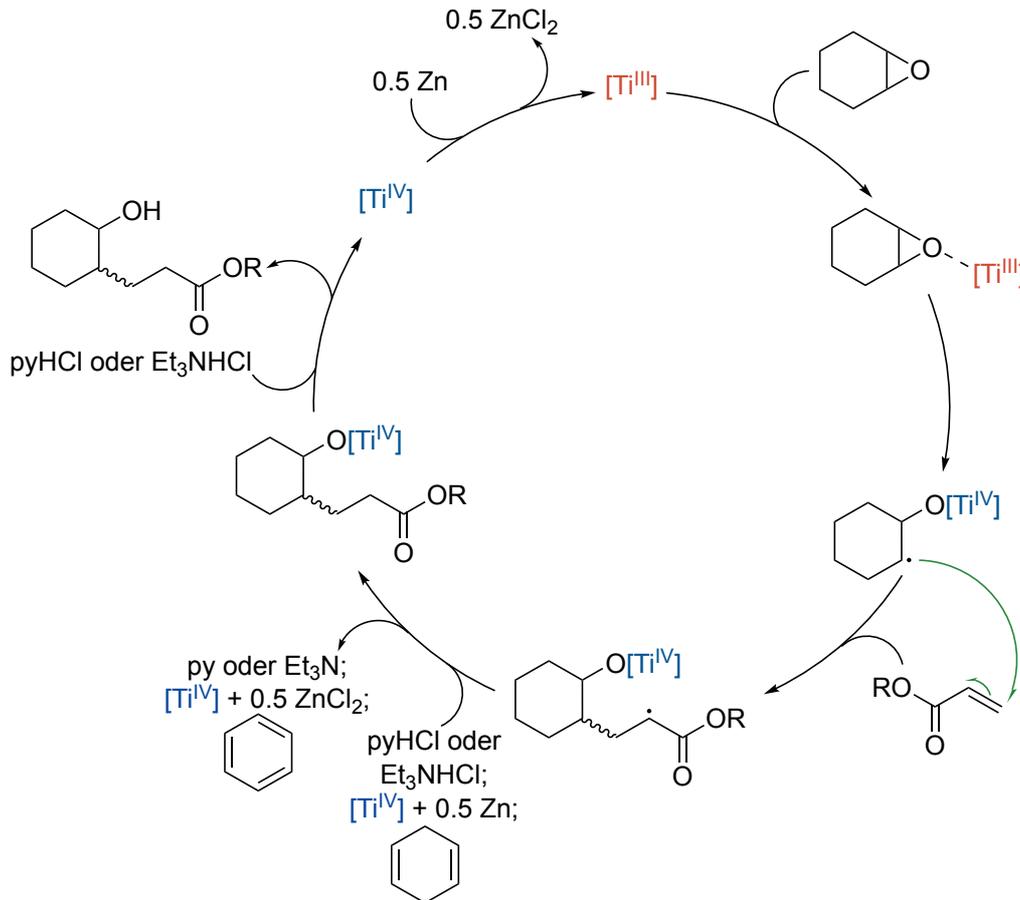
Steuerung der Regioselektivität (= Richtung des Walks) über LG



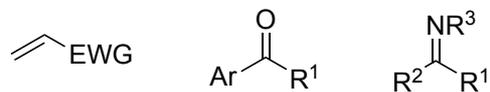
## h) Radikalische Redoxreaktionen mit Ti

1e<sup>-</sup>-Oxidationen: Übergangsmetalle (ÜM bzw. TM) mit zwei stabilen, benachbarten Oxidationsstufen: Beispiele: Ti<sup>III</sup>/Ti<sup>IV</sup>, weitere Beispiele?

Allgemein-gültige Katalysezyklus:



Alternative Substrate mit hinreichend hohen LUMOs:



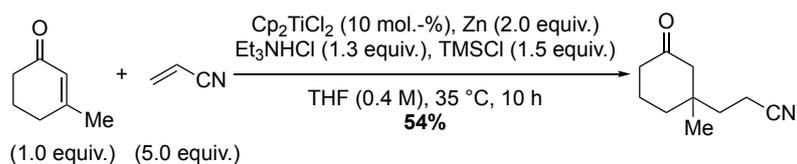
Alternative Radikalakzeptoren: R-CN, Aryle (intramolekular)

Wunderzusatz: TMSCl

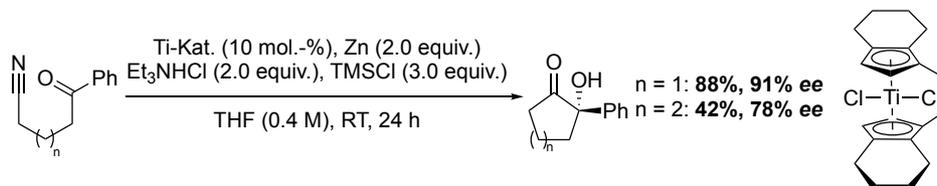
## 4. Übungsblatt

1. Nachfolgend sehen Sie einige weitere Beispiele für die  $Ti^{III}/Ti^{IV}$ -katalysierte radikalische Radikalreaktionen. Adaptieren Sie den in der Vorlesung besprochenen Katalysezyklus für diese Reaktionen. Für die intramolekularen Reaktionen geben Sie zudem die Charakterisierung nach Baldwin an. Welche Rolle spielt wohl das stöchiometrisch eingesetzte TMSCl?

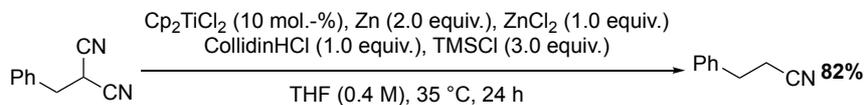
J. Streuff *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5507-5510:



J. Streuff, M. Feurer, P. Bichovski, G. Frey, U. Gellrich *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8661-8664:



J. Weweler, S. L. Younas, J. Streuff *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17700-17703:

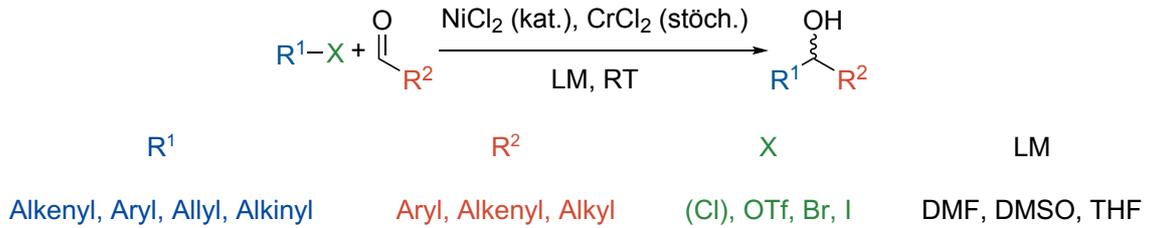


## 4.2 Chemie der mittleren = klassischen Übergangsmetalle

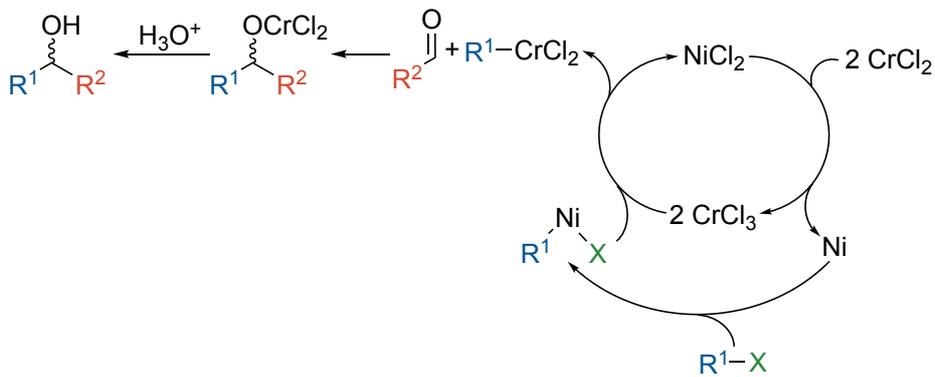
### 4.2.1. Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion

= Reaktion eines *in-situ* gebildeten Cr-Organyls mit Aldehyden

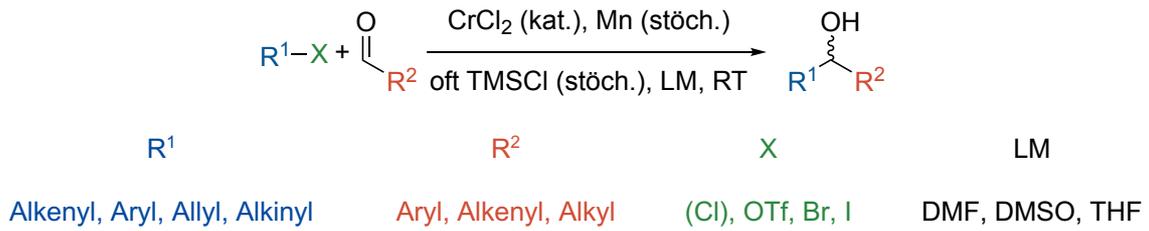
Reaktionsbedingungen in Anwesenheit von Nickel:



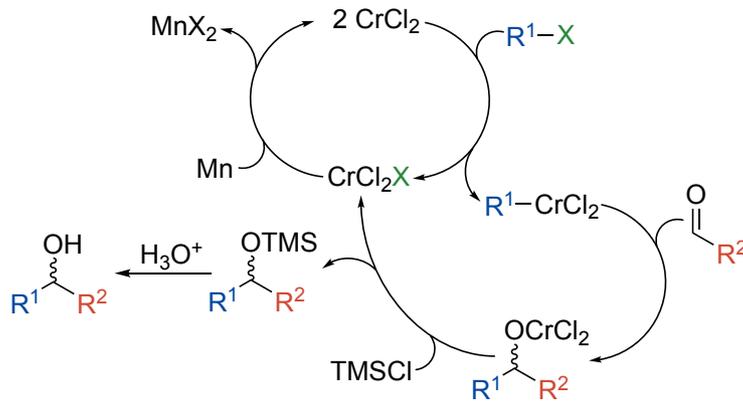
Katalysezyklus:



Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von Nickel:



Katalysezyklus:      Reduktionsmittel (Mn) notwendig



Vorteil dieser Variante: 1 komplexierbare Metallspezies = Cr:

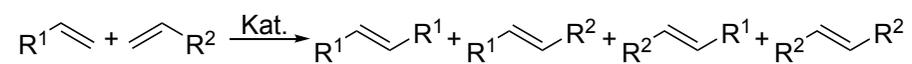
Synthese chiraler Alkohole mit chiralen N,N-Liganden

### 4.2.2. Metathese-Reaktionen

#### a) Kreuzmetathese

Gedankenexperiment: statistische Verteilung der intermolekularen Kreuzmetathese

Voraussetzung: gleiche Reaktivität beider Olefine



$R^1-CH=CH_2$	$CH_2=CH-R^2$	$R^1-CH=CH-R^1$	$R^1-CH=CH-R^2$	$R^2-CH=CH-R^1$	$R^2-CH=CH-R^2$	max. Ausbeute
1	1	1	1	1	1	50%
1	2					66%
1	4					80%
1	10					91%

## Review zur Selektivität der Kreuzmetathese (CM):

A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360-11370.**Cross Metathesis**

Olefin categorization and rules for selectivity

Type I – Rapid homodimerization, homodimers reactive

Type II – Slow homodimerization, homodimers largely unreactive

Type III – No homodimerization

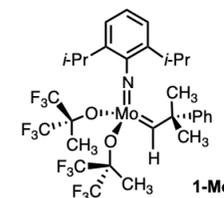
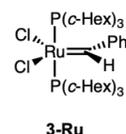
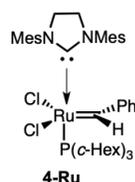
Type IV – Olefins inert to CM, but do not deactivate catalyst (spectator)

Reaction between two olefins of Type I..... Statistical CM

Reaction between two olefins of same type (non-Type I)..... Non-selective CM

Reaction between olefins of two different types..... Selective CM

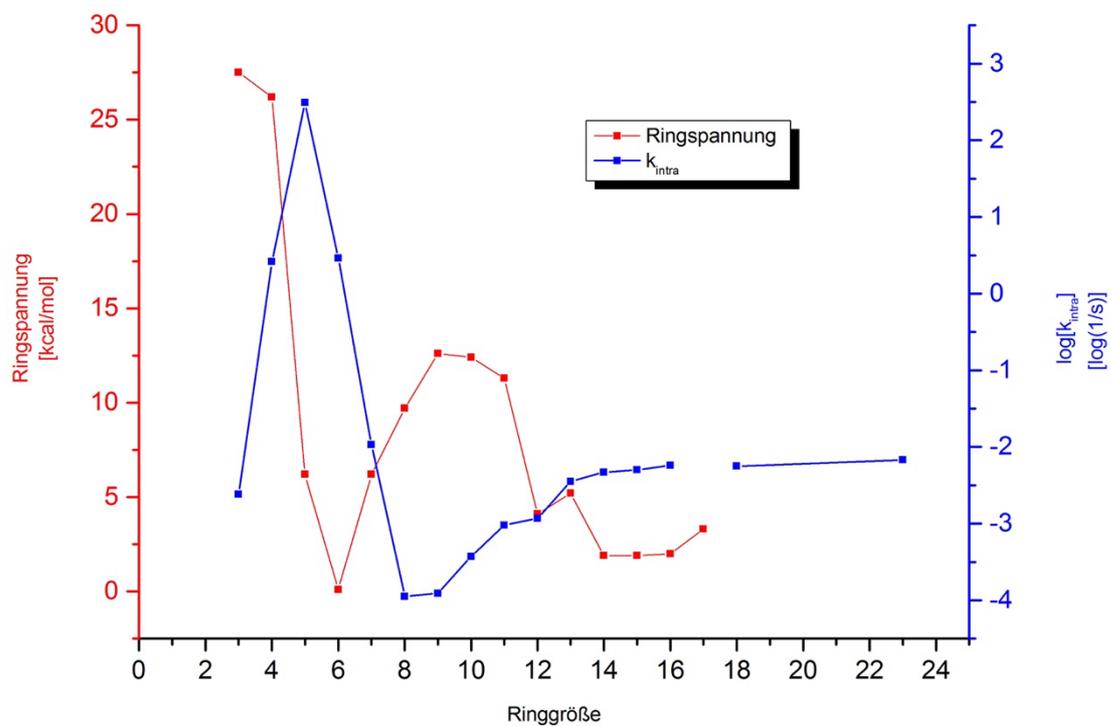
Selective Cross-Metathesis Reactions as a Function of Catalyst Structure:



Olefin type	4-Ru	3-Ru	1-Mo
Type I (fast homodimerization)	terminal olefins, 1° allylic alcohols, esters, allyl boronate esters, allyl halides, styrenes (no large ortho substit.), allyl phosphonates, allyl silanes, allyl phosphine oxides, allyl sulfides, protected allyl amines	terminal olefins, allyl silanes, 1° allylic alcohols, ethers, esters, allyl boronate esters, allyl halides	terminal olefins, allyl silanes
Type II (slow homodimerization)	styrenes (large ortho substit.), acrylates, acrylamides, acrylic acid, acrolein, vinyl ketones, unprotected 3° allylic alcohols, vinyl epoxides, 2° allylic alcohols, perfluoroalkyl substituted olefins	styrene, 2° allylic alcohols, vinyl dioxolanes, vinyl boronate	styrene, allyl stannanes
Type III (no homodimerization)	1,1-disubstituted olefins, non-bulky trisub. olefins, vinyl phosphonates, phenyl vinyl sulfone, 4° allylic carbons (all alkyl substituents), 3° allylic alcohols (protected)	vinyl siloxanes	3° allyl amines, acrylonitrile
Type IV (spectators to CM)	vinyl nitro olefins, trisubstituted allyl alcohols (protected)	1,1-disubstituted olefins, disub a,b-unsaturated carbonyls, 4° allylic carbon-containing olefins, perfluorinated alkane olefins, 3° allyl amines (protected)	1,1-disubstituted olefins

## c) Ringschluss-Metathese

Exkurs: experimentelle Ringspannungen von Carbocyclen:

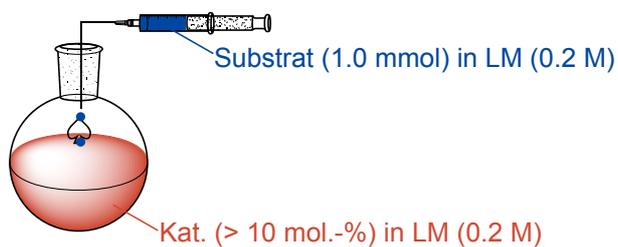
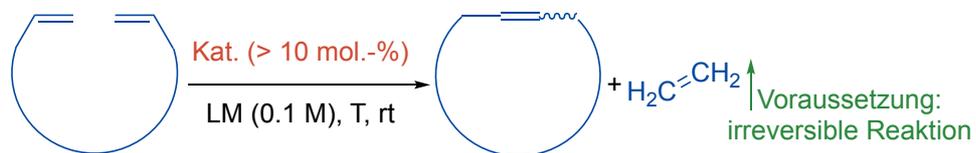


Reviews:

a) S. Monfette, D. E. Fogg *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3783-3816; b) A. Gradillas, J. Pérez-Castells *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6086-6101; c) I. Cheng-Sánchez, F. Sarabia *Synthesis* **2018**, *50*, 3749-3786.

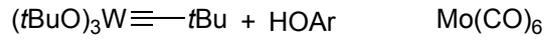
Trick der Pseudoverdünnung:

- Katalysator in Hälfte des LM vorlegen
- Substrat in anderer Hälfte lösen
- Tropfenweise Zugabe der Substratlösung zur Katalysatorlösung (Spritzenpumpe)

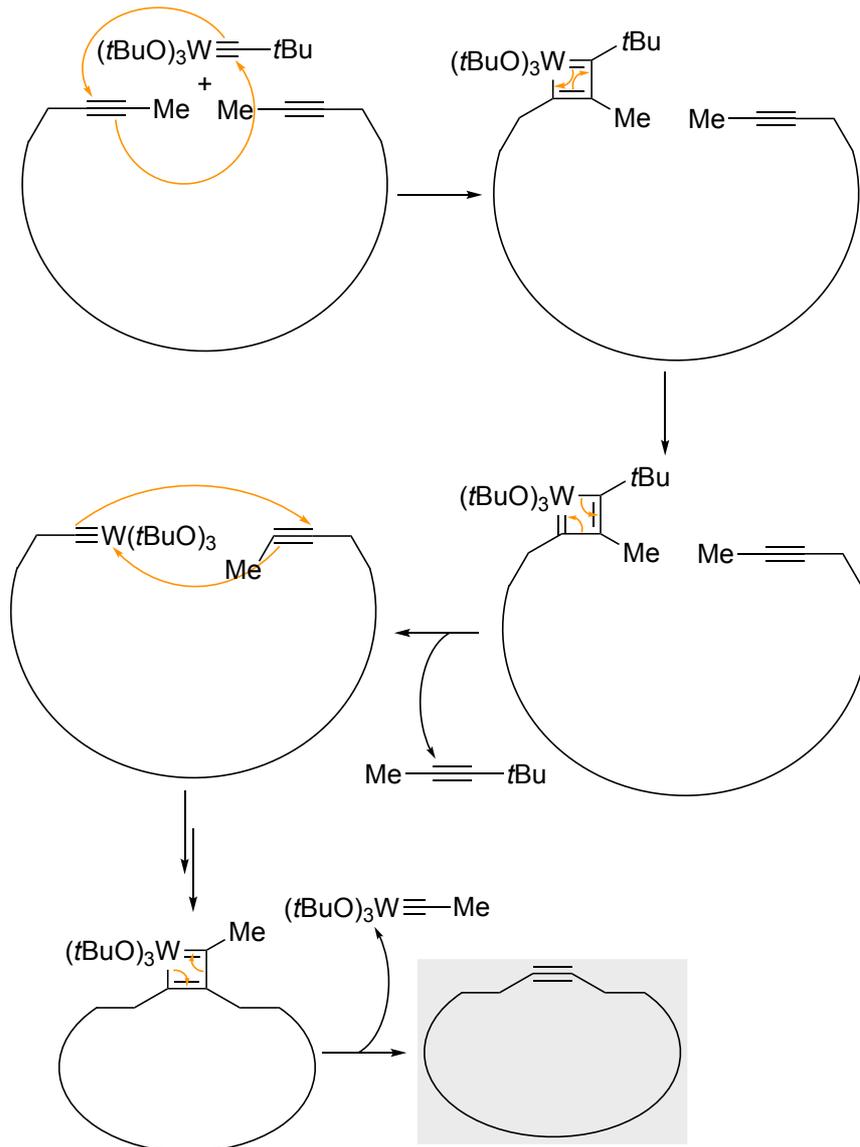


## Ringschließende = intramolekulare Alkin-Alkin-Metathese (Fürstner)

- Zumeist interne, Methyl-terminierte Alkine verwendet
- Wolfram- oder Molybdän-basierende Katalysatoren:



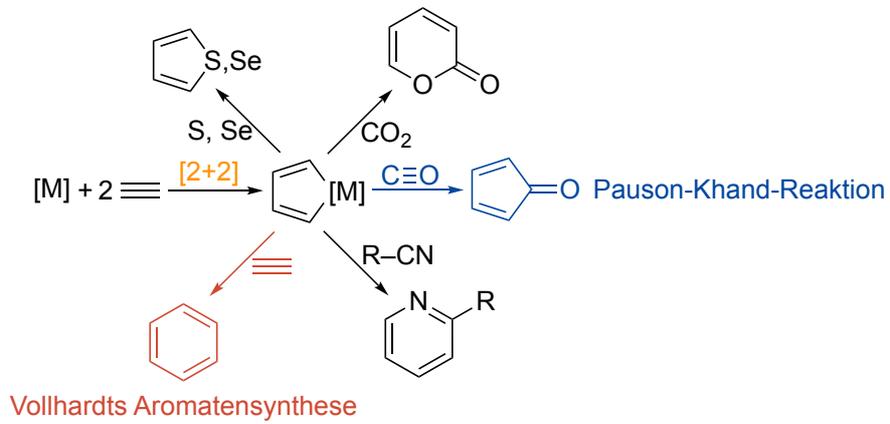
Mechanismus der ringschließenden = intramolekularen, Alkin-Alkin-Kreuzmetathese:



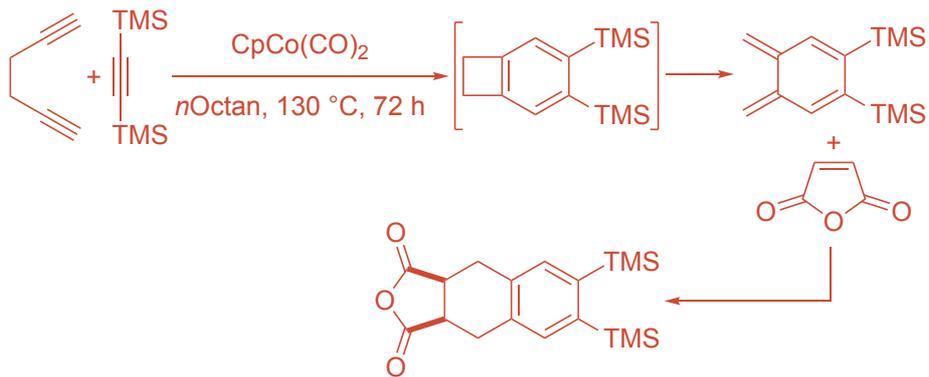
- Positive Aspekte:
  - billige Katalysatoren
  - Alkine überführbar in *cis*-Olefine
  - Relativ hohe Toleranz gegenüber Funktionellen Gruppen
  - Weitere Funktionalisierung der Alkine

### 4.2.3. Cycloadditionsreaktionen mit Alkinen (und Olefinen)

Allgemeines Reaktionsmuster:

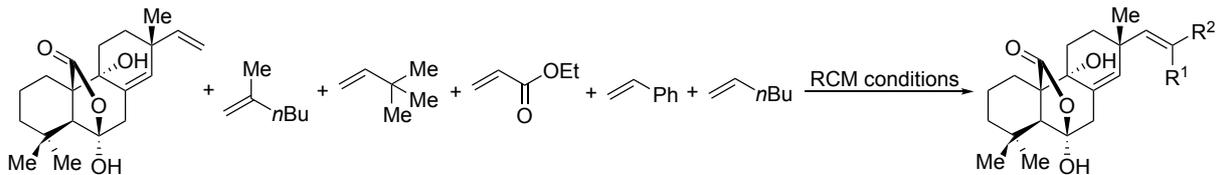


a) Vollhardts Aromatensynthese:



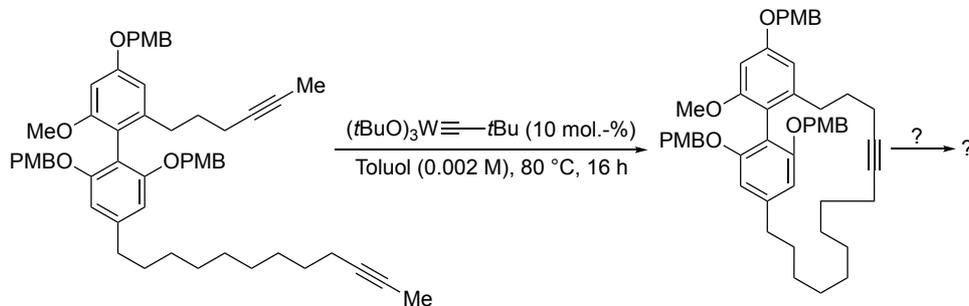
## 5. Übungsblatt

1. Im Zuge seines PostDocs sollte Ihr Dozent den aus Schimmelpilzen isolierten Naturstoff Sphaeropsidin A an der terminalen Doppelbindung mittels Kreuzmetathese mit verschiedenen Olefinen funktionalisieren. Geben Sie anhand der in der Vorlesung vorgestellten Regeln zur Reaktivität von Olefinen an, welche gezeigten Olefine erfolgsversprechend sind. Welche von diesen benötigen eine „spezielle Reaktionsdurchführung“? Üben Sie anhand der netten Struktur von Sphaeropsidin A auch das 3D-Zeichnen von *trans*-Decalin-Systemen und wiederholen Sie auch den Katalysezyklus der CM.

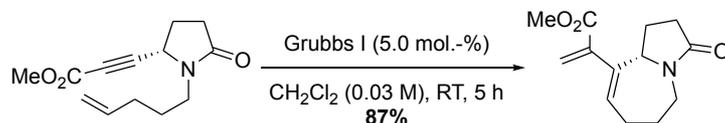


2. Sie sehen der Vollständigkeit halber zwei Beispiele zur Alkin-RCM und Enin-RCM. Wenden Sie hierfür den vorgestellten Chauvin-Mechanismus der CM an. Vernachlässigen Sie hierbei die exakte Verlinkung der beiden ungesättigten Enden. Welches durch eine Olefin-Metathese unmöglich herzustellende Produkt wird durch die Alkin-Metathese und eine nachfolgende Hydrierung (mit welchem Kat.?) zugänglich?

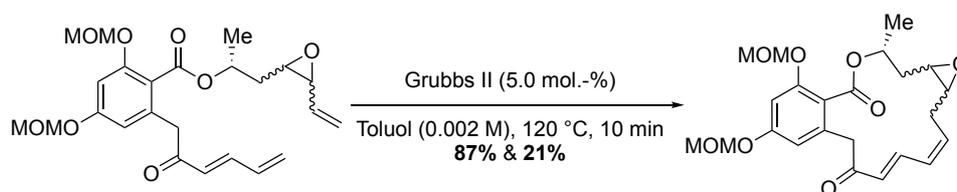
A. Fürstner, F. Stelzer, A. Rumbo, H. Krause *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1856-1871.



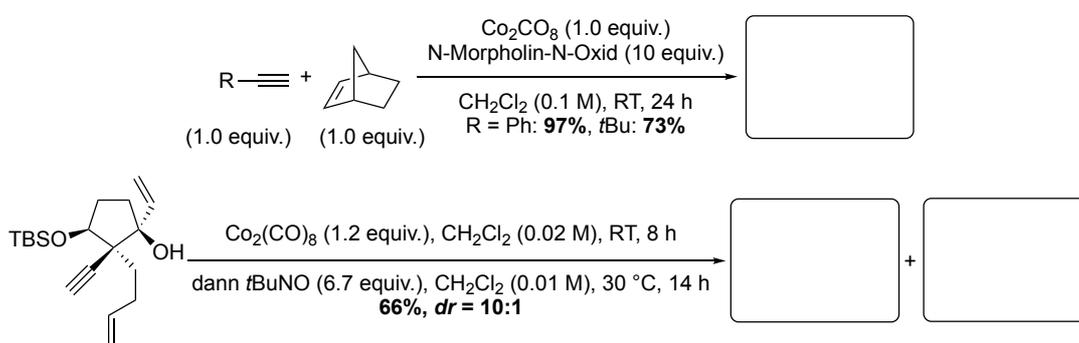
A. Kinoshita, M. Mori *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8356-8357.



3. Abschließend sehen Sie die für die asymmetrische Totalsynthese von Pochonin C getesteten beiden diastereomeren Vorläufer, welche einer Ringschluss-Metathese unterworfen wurden. Geben Sie hierfür eine begründete Aussage, welches der beiden *trans*- oder *cis*-Epoxyde reaktiver sein müsste. Zeichnen Sie beide Diastereomere und berücksichtigen Sie nachfolgend Ringgrößen und mögliche Konformationen.



4. Des weiteren wurde Ihnen in der Vorlesung die Pauson-Khand-Reaktion als eine elegante und mechanistisch interessante Möglichkeit zur Darstellung von Cyclopentenonen vorgestellt. Geben Sie anhand der zwei nachfolgend gezeigten Substrate und Reaktionsbedingungen an, welche Produkte Sie erwarten würden. Welche Rolle könnten die beiden zugegebenen N-Oxid-Additive gehabt haben?



#### 4.2.4. Kreuzkupplungsreaktionen

Viele verschiedene Namensreaktionen abhängig davon welches **Metall** gewählt wurde

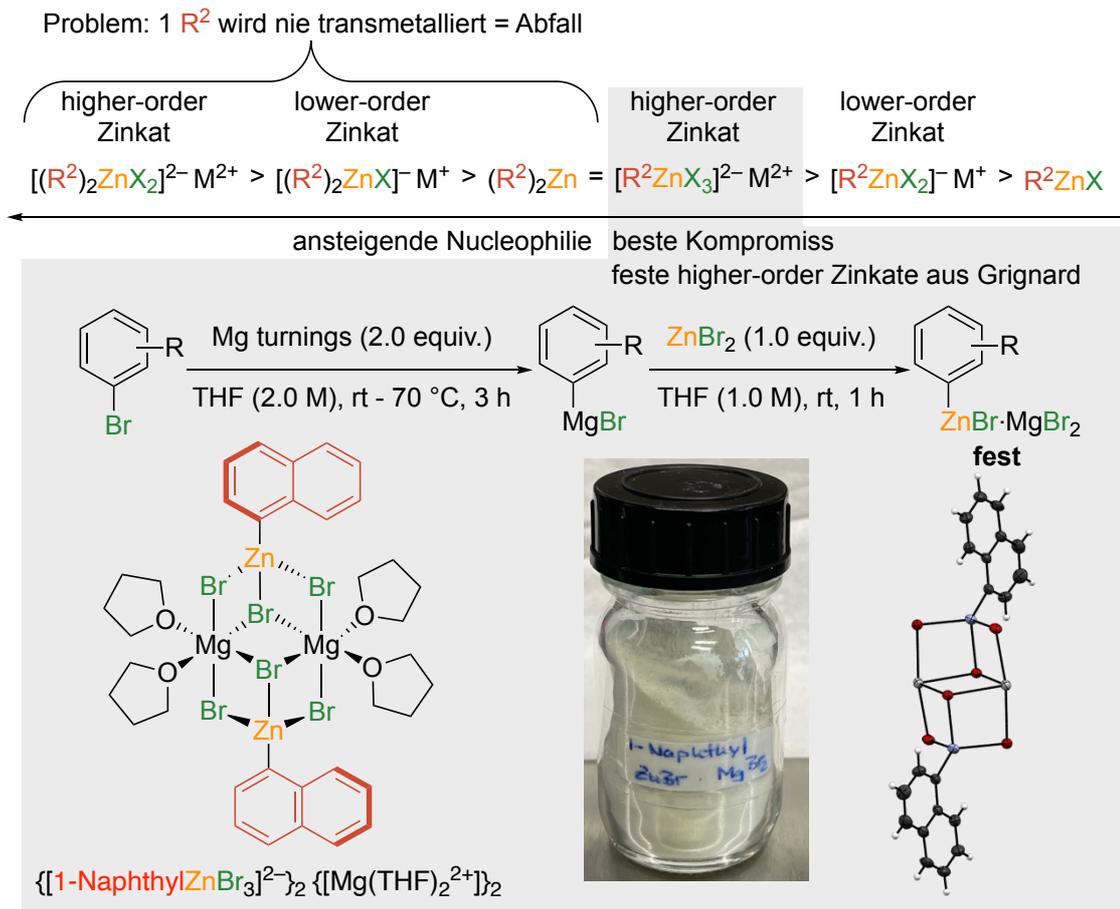
Chronologische Zusammenfassung:

Kumada (1972):  $M = MgY = \text{Grignard-Reagenzien}$

- Geringe Toleranz von Funktionellen Gruppen
- Geschwindigkeitsbestimmende Schritt: Oxidative Addition
- T = RT in der Regel
- Keine Additive in der Regel notwendig
- Katalysatoren:  
Pd-basierend: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>; Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/Pd<sub>2</sub>dba<sub>2</sub>/PdCl<sub>2</sub>/Pd(OAc)<sub>2</sub> + Ligand (PtBu<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, S/XPhos (= Buchwald-Liganden))  
Ni-basierend: NiCl<sub>2</sub>(DME), Ni(cod)<sub>2</sub> + Ligand (N,N-Liganden oder Phosphin-Liganden)
- LM: Et<sub>2</sub>O, Toluol, THF, DMF → je polarer LM, desto schneller Reaktion (gesteigerte Nucleophilie von R<sup>2</sup>-M)

Negishi (1977):  $M = ZnY = \text{Zink-Reagenzien}$

- bessere Toleranz von Funktionellen Gruppen
- Geschwindigkeitsbestimmende Schritt: Transmetallierung oder Oxidative Addition  
→ Nucleophilie des Zink-Reagenzes entscheidend:



D. Groß, W. A. L. van Otterlo, O. Trapp, D. Berthold *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202302841.

Weiteres Problem: Diorgano-Zink-Verbindungen sind redoxaktiv → homolytische Zn–C-Bindungsbrüche

- T = RT in der Regel
- Additive: bei Transmetallierung aus Lithium- oder Grignard-Reagenzien bereits vorhanden

- Katalysatoren:  
Pd-basierend: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>; Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/Pd<sub>2</sub>dba<sub>2</sub>/PdCl<sub>2</sub>/Pd(OAc)<sub>2</sub> + Ligand (P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, S/XPhos (= Buchwald-Liganden))  
Ni-basierend: NiCl<sub>2</sub>(DME), Ni(cod)<sub>2</sub> + Ligand (N,N-Liganden oder Phosphin-Liganden)
- LM: Et<sub>2</sub>O, Toluol, THF, DMF → je polarer LM, desto schneller Reaktion (gesteigerte Nucleophilie von R<sup>2</sup>-M)

Stille (1978):  $M = \text{Sn}(\text{R}^3)_3 = \text{Zinn-Reagenzien}$ 

- $\text{R}^3 = \text{Alkyl-Substituenten} (= n\text{Bu, Me}) \rightarrow \text{R}^2 \neq \text{Alkyle}$
- Toxizität der Zinn-Reagenzien
- hervorragende Toleranz von Funktionellen Gruppen & säulenstabile Substrate
- Geschwindigkeitsbestimmende Schritt: Transmetallierung  $\rightarrow$  Einsatz von Additiven
- $T = \text{RT}$  in der Regel
- Additive:  
LiCl (At-Komplex-Bildung),  
AsPh<sub>3</sub> (schwächerer  $\sigma$ -Donor-Ligand  $\rightarrow$  freie Koordinationsstelle an Pd/Ni für Transmetallierung),  
CuTc (vorgelagerte schnellere Transmetallierung auf Cu & anschließende schnellere Transmetallierung auf Pd)
- Katalysatoren:  
Pd-basierend: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>; Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/Pd<sub>2</sub>dba<sub>2</sub>/PdCl<sub>2</sub>/Pd(OAc)<sub>2</sub> + Ligand (PtBu<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, S/XPhos (= Buchwald-Liganden))
- LM: Et<sub>2</sub>O, Toluol, THF, DMF  $\rightarrow$  je polarer LM, desto schneller Reaktion (gesteigerte Nucleophilie von  $\text{R}^2\text{-M}$ )

Suzuki (1979):  $M = B(OH)_2/B(OR^3)_2/(R^4)_2/BF_3K = \text{Bor-Reagenzien}$

- hervorragende Toleranz von Funktionellen Gruppen & (oft) säulenstabile Substrate
- einfach zugängliche Substrate via Transmetallierung & Hydroborierung  
→ Mittel der Wahl bei Kreuzkupplungen
- $OH^-$  oder Base +  $H_2O$  notwendig: Boronsäure(ester) nicht reaktiv genug → Boronat-Bildung  $[R^2-B(OR^3)_2]^-$
- Additive = Basen:
 

ohne $H_2O$ als Kosolvenz:	KOH, $Ba(OH)_2$ , TIOH, NaOH, KO $t$ Bu
mit $H_2O$ als Kosolvenz:	(Na/K/Cs) $_2CO_3$ , KF, CsF, $K_3PO_4$
- Katalysatoren:  
Pd-basierend:  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ,  $Pd(PPh_3)_4$ ,  $Pd(dppf)Cl_2$ ;  $Pd_2dba_3/Pd_2dba_2/PdCl_2/Pd(OAc)_2$  + Ligand (PtBu $_3$ , PCy $_3$ , S/XPhos (= Buchwald-Liganden))
- Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann: Oxidative Addition
- $T > RT$  in der Regel
- LM: Et $_2O$ , Toluol, THF, ROH, DMF → je polarer LM, desto schneller Reaktion (gesteigerte Nucleophilie von  $R^2-M$ )

Murahashi (1979):  $M = Li = \text{Lithium-Reagenzien}$

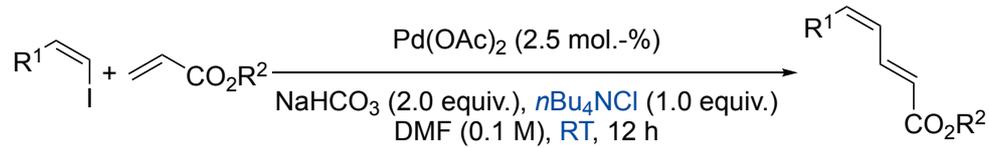
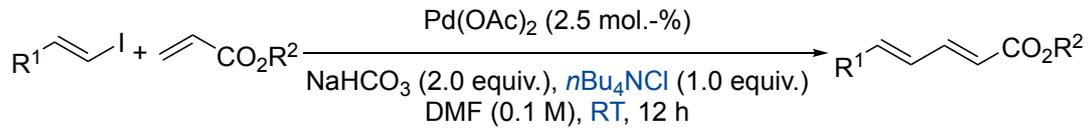
- sehr schlechte Toleranz von Funktionellen Gruppen: kaum bedeutend

Hiyama (1988):  $M = Si = \text{Silizium-Reagenzien}$

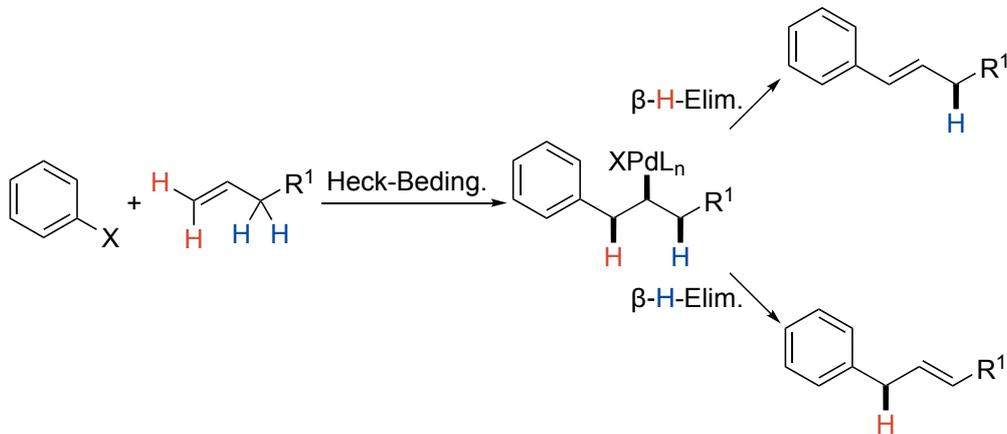
- ebenfalls Base notwendig ähnlich Suzuki
- eher unbedeutend

## 4.2.5. Heck-Reaktion

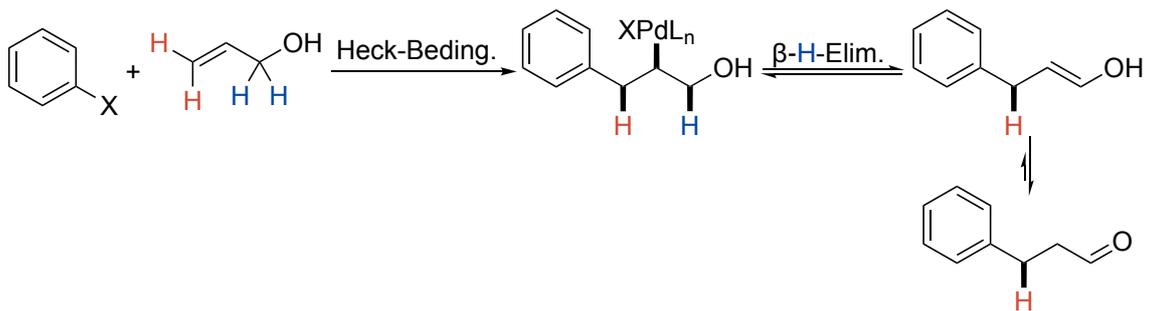
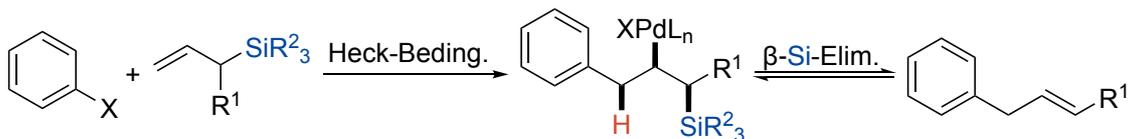
a) Aufbau von 1,3-Dienen unter sog. Jeffery-Bedingungen:

b) Problem der Regioselektivität der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung:

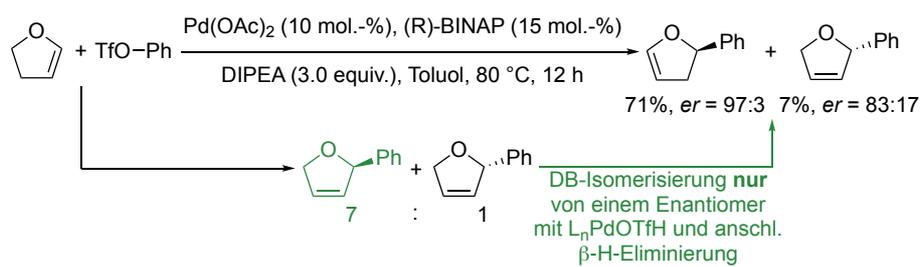
Produktgemische

evt. sogar noch weitere Isomerisierungen, da  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung reversibel

Lösung 1: Verwendung von Allylalkoholen

Lösung 2: Verwendung von Allylsilanen  $\rightarrow$   $\beta$ -Si-Eliminierung

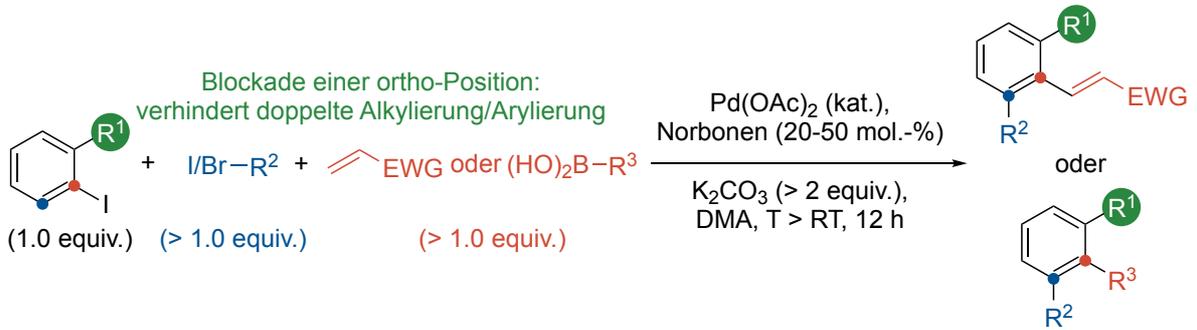
## c) Cyclische Olefine als Substrate → asymmetrische Heck-Reaktionen



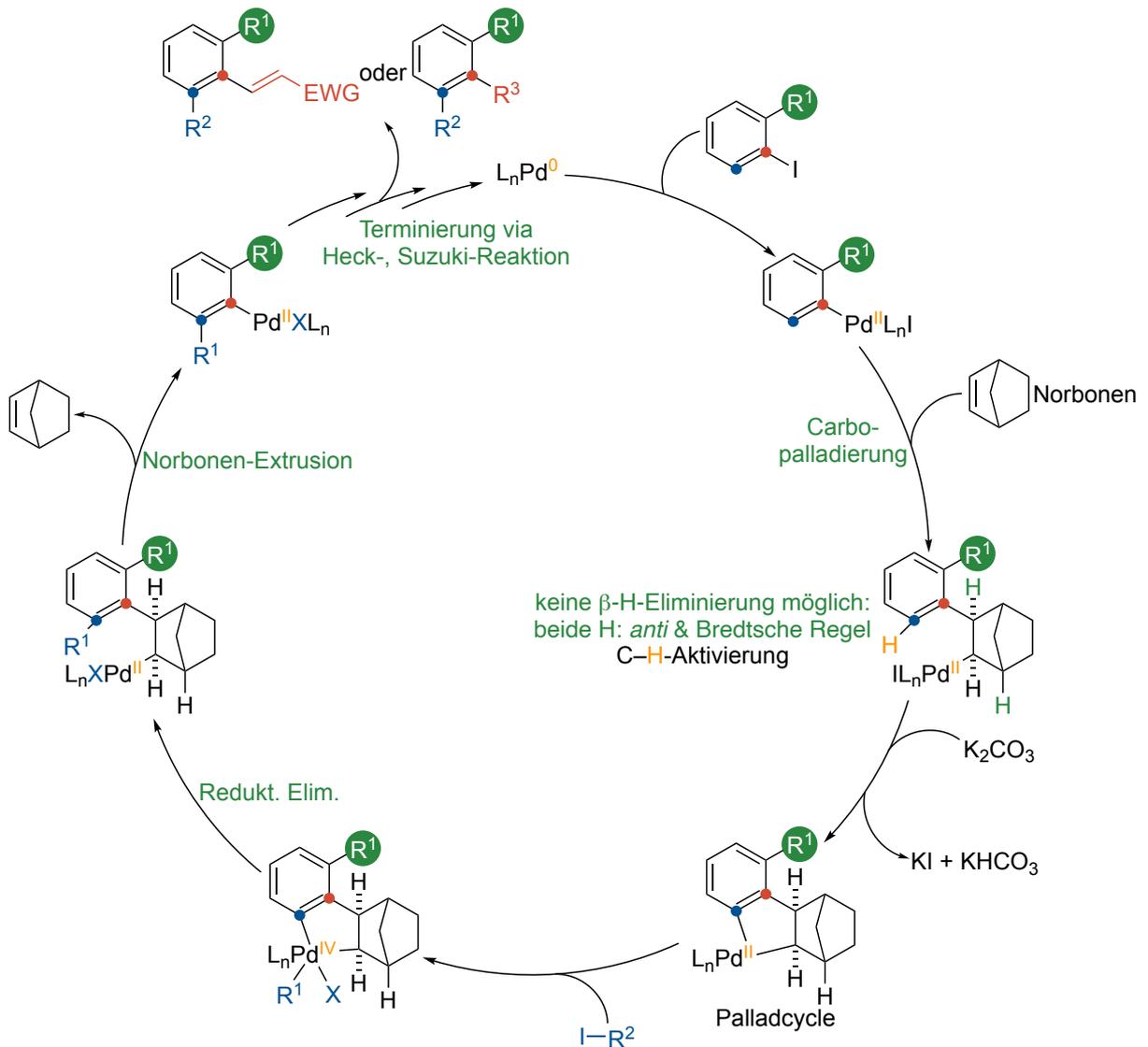
Exkurs: Catellani-Reaktion

Was passiert, wenn geometrisch/stereochemisch kein Proton für  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung zur Verfügung steht?  $\rightarrow$  C-H-Funktionalisierung am Aromaten!

Allgemeine Reaktionsgleichung:



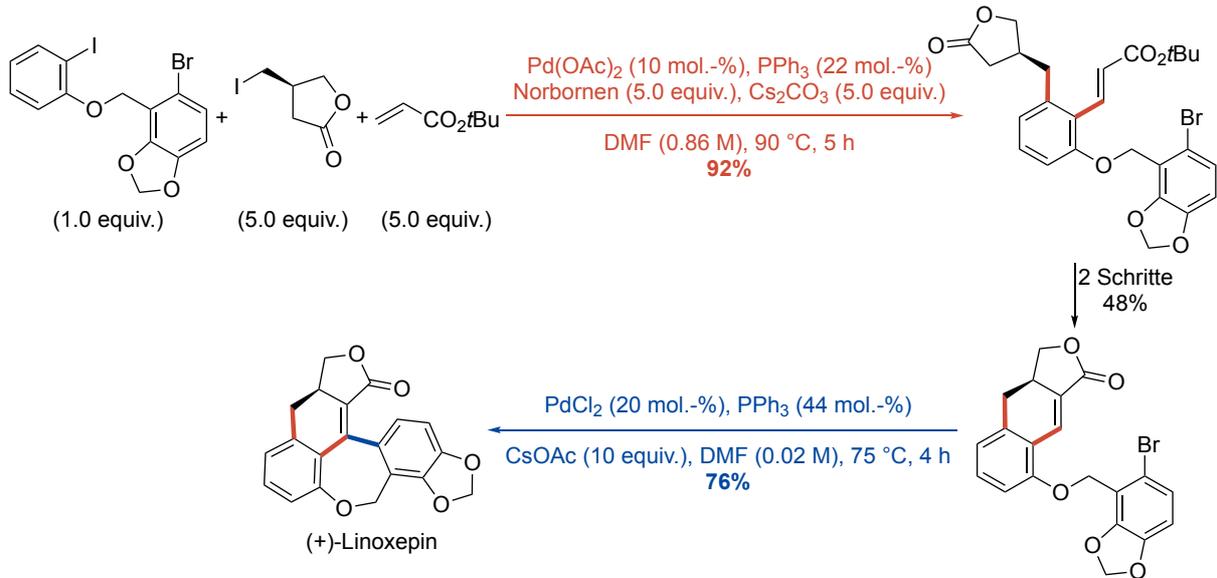
Katalysezyklus:



## Bedeutung der Catellani-Reaktion:

- Synthese von hochsubstituierten (Hetero)aromaten (2 oder 3 ortho-Substituenten)
- Einführung von Aryl- und Alkylresten
- Günstige Reaktionsbedingungen
- C–H-Funktionalisierung: keine aufwändige Substratsynthese notwendig

## Anwendung in der Totalsynthese von (+)-Linnoxepin



#### 4.2.6. Buchwald Hartwig-Kupplung

Reviews und Buchkapitel:

R. Dorel, C. P- Grugel, A. M. Haydl *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 17118-17129

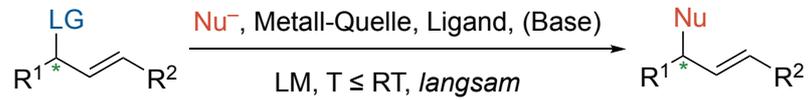
D. Berthold, A. M. Haydl, J. C. Leung, U. Scholz, Q. Xiao, Z. Zhu *Synthesis of arylamines in the light of their application in the chemical and pharmaceutical industry. Methodologies in Amine Synthesis*. Eds. A. Ricci and L. Bernardi. Weinheim: Wiley-VCH, **2021**, chapter 10

A. Haydl, A. Geissler, D. Berthold *Comprehensive Organometallic Chemistry IV*. Eds. G. Parkin, K. Meyer, D. O'hare. Amsterdam: Elsevier, **2022**, chapter 12.08: *Metal-Catalyzed Amination: C–N Bond Formation*

### 4.2.7. (Asymmetrische) Allylische Substitution (AAS)

Pd-katalysiert: Tsuji-Trost-Reaktion (1965 & 1973)

a) Allg. Reaktionsgleichung:

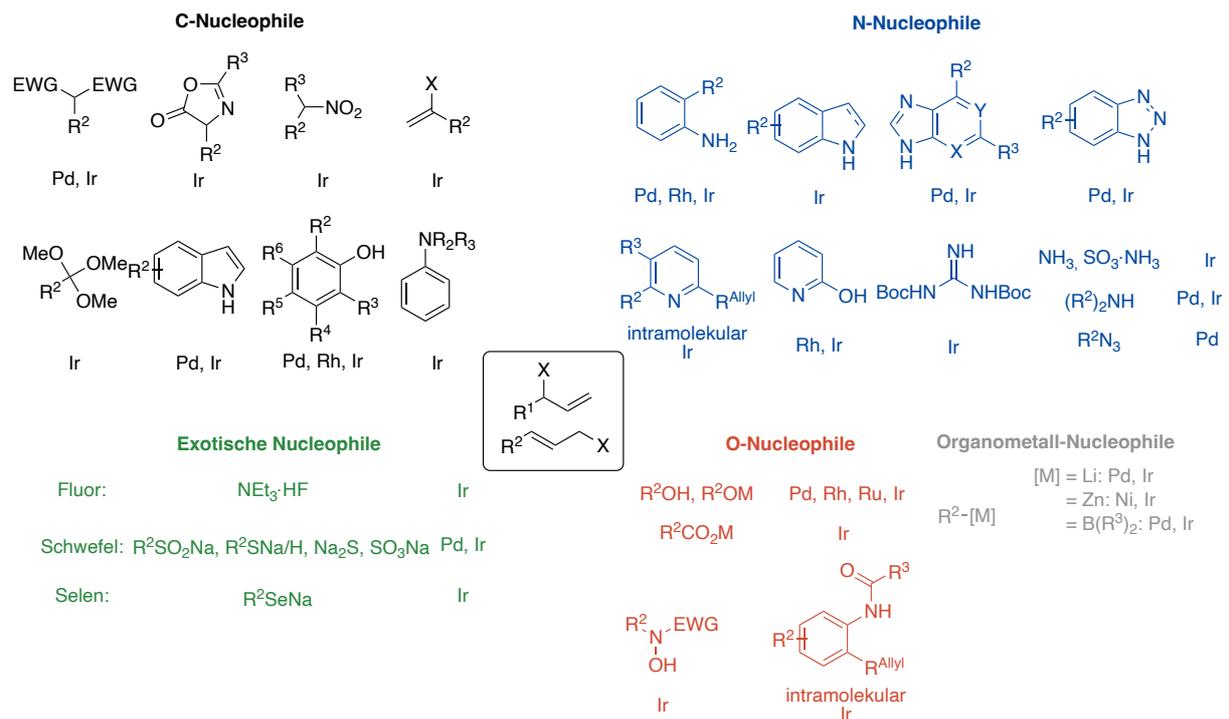


LG = OCO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, Hal, OH, OSO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, etc.

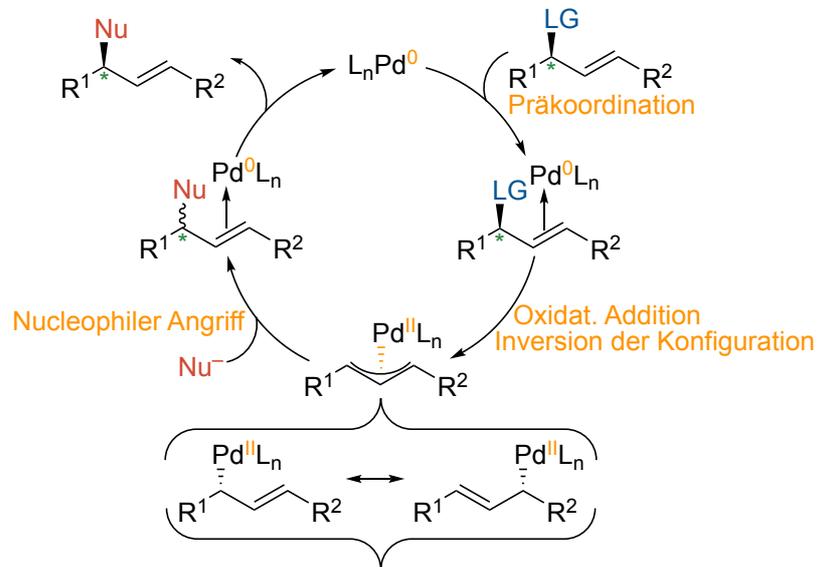
R<sup>1</sup> = Aryl, Alkyl;      R<sup>2</sup> = H, Aryl, Alkyl;      (Base) = KO<sup>t</sup>Bu, DBU, Net<sub>3</sub>, Na/KHMDS

LM = alle denkbaren Lösungsmittel

b) Überblick über die in der Vergangenheit eingesetzten Nucleophile in der (A)AS:



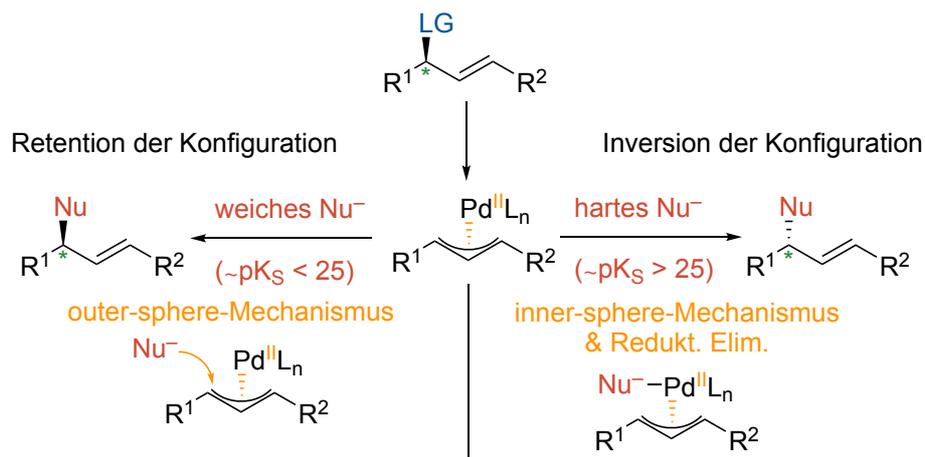
- c) Katalysezyklus: für Tsuji-Trost, allerdings für alle Varianten gleich  
2e<sup>-</sup>-Zyklus (analog Kreuzkupplungen)



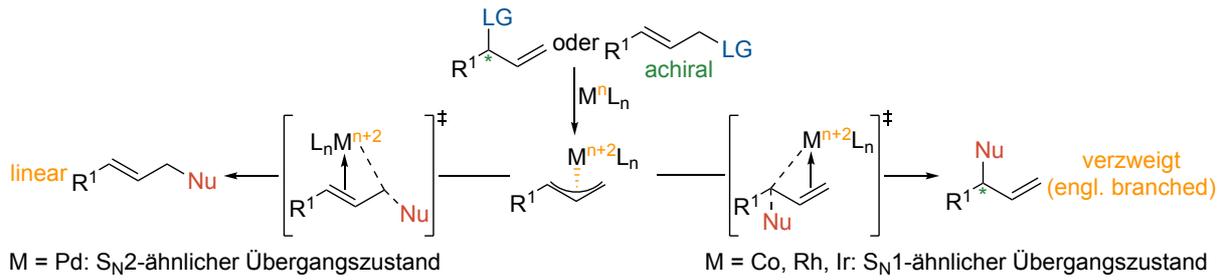
- d) Regio- und stereoselektive Auswirkungen

Regioselektivität 1: regioselektiv, wenn R<sup>1</sup> = Aryl & R<sup>2</sup> = Alkyl (oder umgekehrt)  
Auch regioselektiv, wenn R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup>

Stereoselektivität 2: Einfluss des Nu<sup>-</sup>  
Voraussetzung: Einsatz eines enantiomerenreinen Substrats

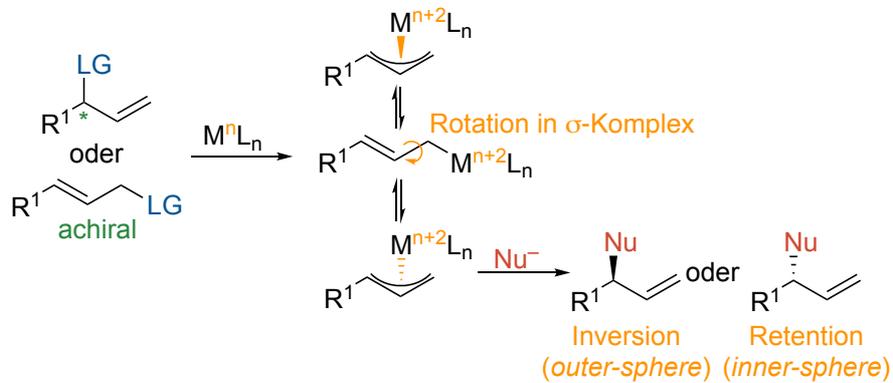


Regioselektivität 2:  $R^1 = \text{Aryl, Alkenyl, Alkyl}; R^2 = \text{H}$ :



Verzweigte Produkte wertvoller, da chiral und z. B. an Olefin funktionalisierbar

Stereoselektivität 2: Dynamische Kinetische Resolution

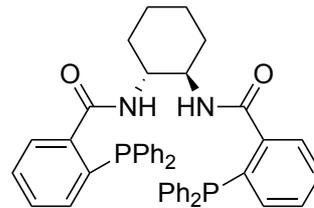


L = chiraler Ligand → ein diastereomerer  $\pi$ -Komplex stabiler

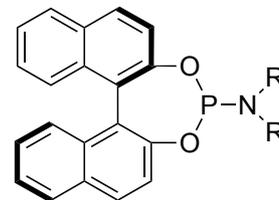
Prominente chirale Katalysatorsysteme:

Trost:

$Pd_2dba_3 + \text{DACH-Liganden}$

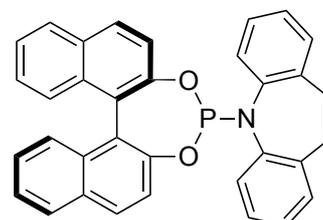


Hartwig, Helmchen:  $[\{Ir(cod)Cl\}_2] + \text{Phosphoramidit-Liganden}$



Carreira:

$[\{Ir(cod)Cl\}_2] + \text{Phosphoramidit-Liganden}$



e) "Janusköpfigkeit" von Metall-Allyl-Verbindungen

M = B, Ti, Si, Sn:  $\text{Nu}^-$

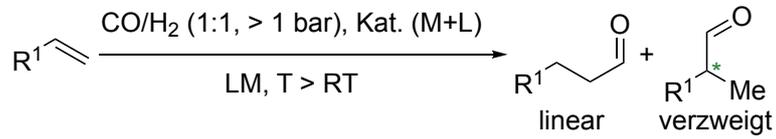
M = Rh, Ir, Pd:  $\text{E}^+$

M = Ir, Ni: abhängig von Reaktionsbedingungen

### 4.2.8. Hydroformylierung

große industrielle Bedeutung: *n*Butanol, *n*Pentanal, viele weitere Aldehyde

a) allg. Reaktionsgleichung:



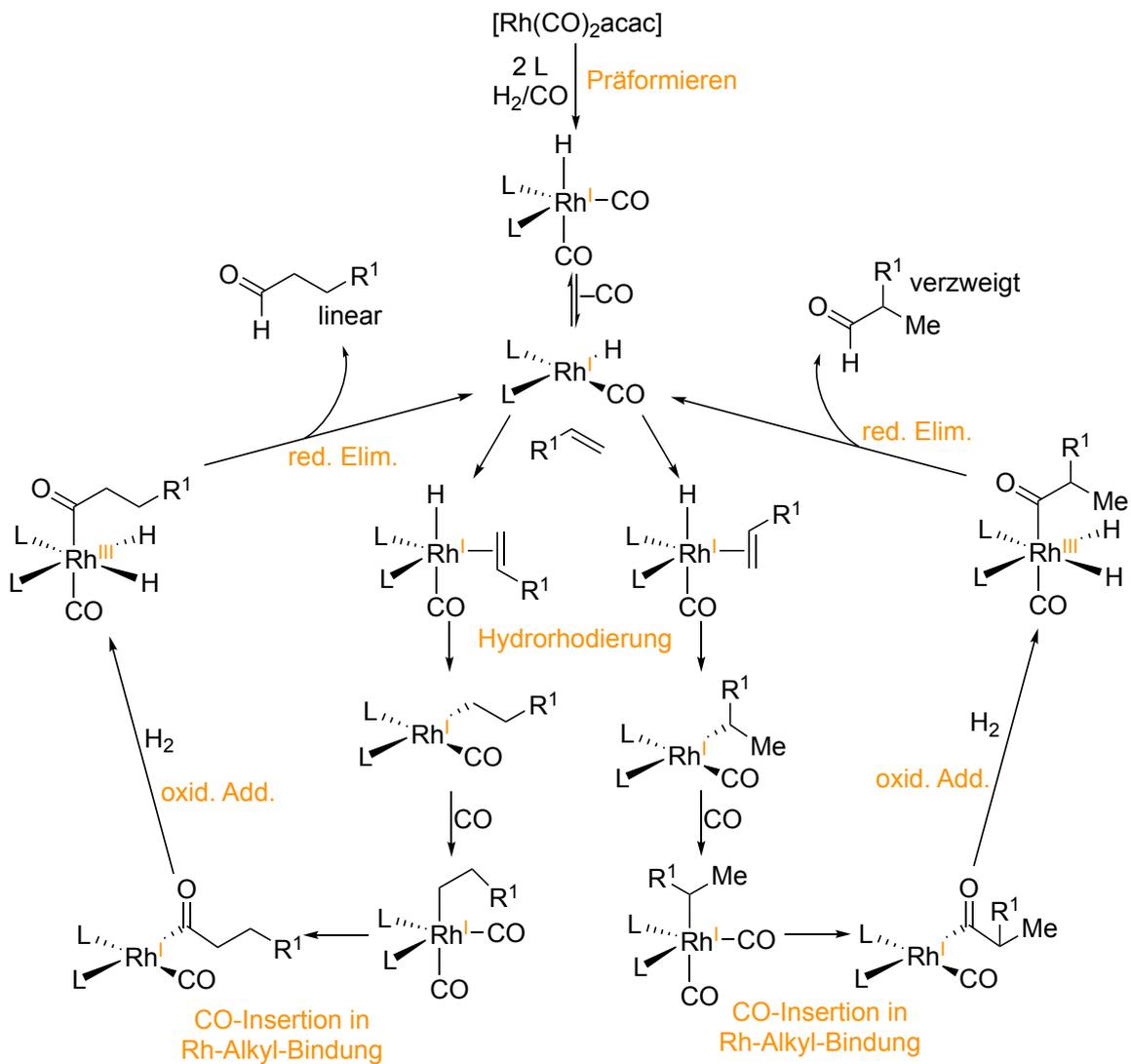
$R^1 = \text{Aryl, Alkyl}$

$M = [Rh(CO)_2acac], [CoH(CO)_4]$

$LM = \text{Toluol, THF}$

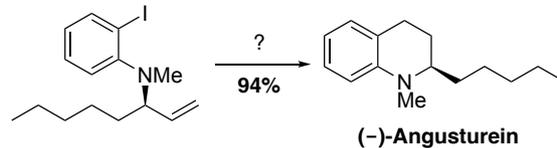
$L = PPh_3, P(OPh)_3$ , zweizählige Liganden  $\rightarrow$  entscheidend für Regioselektivität (linear/verzweigt)

b) Mechanismus:

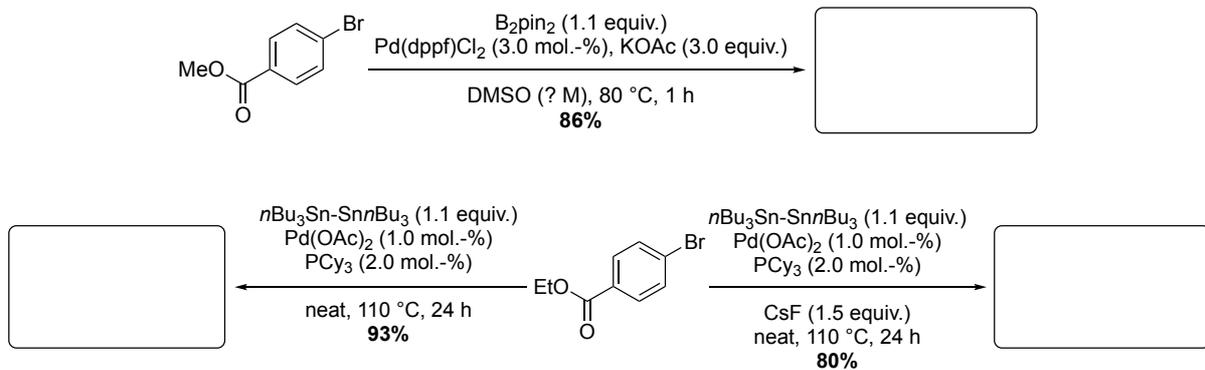




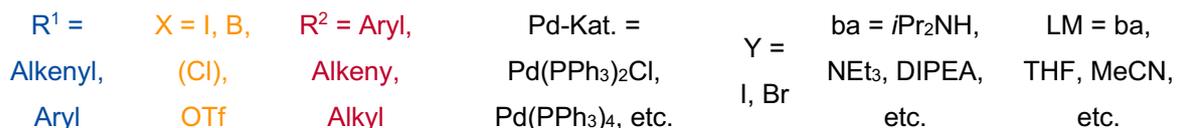
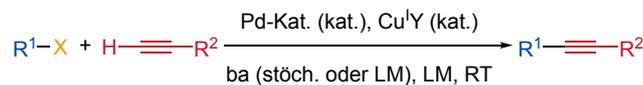
3. Die Kombination von regioselektiver Hydroborierung eines terminalen Olefins und anschließender Suzuki-Kreuzkupplung stellt eine effiziente Methode zur  $sp^3$ - $sp^2$ -Bindungsknüpfung dar. Nachfolgend sehen Sie ein intramolekulares Beispiel dieser Methodik in der Totalsynthese von (-)-Angusturein. Diesmal ist die Frage, welche möglichst vollständigen Reaktionsbedingungen Sie hierfür wählen würden, um etwaige Nebenreaktionen, die Sie in der Vorlesung kennen gelernt haben, auszuschließen. Welche wären das?



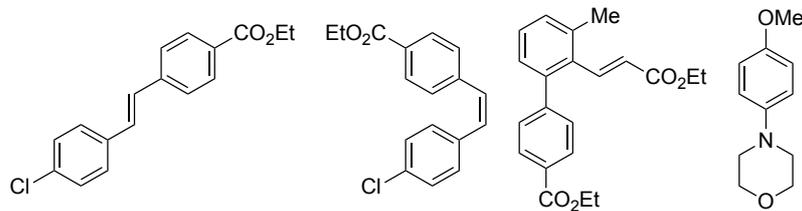
4. Welche Produkte erwarten Sie bei den beiden folgenden Umsetzungen? Wie lautet der Name der ersten Reaktion? Warum muss in ersterer Reaktion die Zugabe von Wasser unbedingt verhindert werden, um eine Suzuki-Kreuzkupplung zu verhindern? Welche Auswirkung hat die Zugabe von CsF zu unterer Stille-Kreuzkupplung?



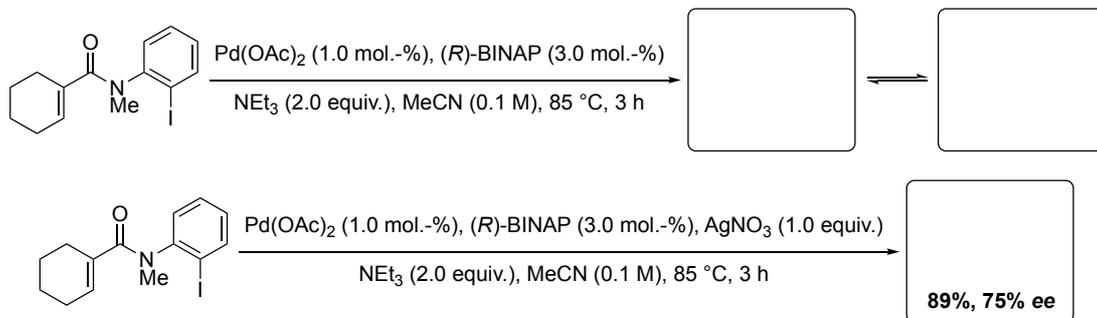
5. Eine ebenfalls spannende und wertvolle Kreuzkupplung wurde Ihnen im Zuge der Vorlesung aus Zeitgründen nicht vorgestellt. Nachfolgend sehen Sie eine generelle Reaktionsgleichung für diese. Können Sie anhand der in der Vorlesung vermittelten Kenntnisse für Kreuzkupplungen, u. a. der Heck-Reaktion, einen möglichen Mechanismus für diese aufstellen? Lassen Sie hierfür die Anwesenheit des Cu-Cokatalysators unter der berechtigten Annahme, dass dieser eigentlich für passable Ausbeuten gar nicht notwendig ist, außen vor.



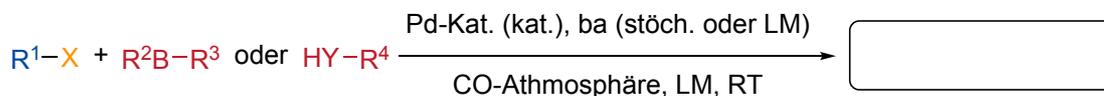
6. Nachfolgend sehen Sie eine Reihe von Produkten. Wie würden Sie diese möglichst effizient und unter Anwendung der in den letzten Kapiteln der Vorlesung gelernten Reaktionen synthetisieren?



7. Eine besondere Stärke der Heck-Reaktion ist der asymmetrische Aufbau von quartären Stereozentren, welche normalerweise sehr schwierig aufzubauen sind, unter Nutzung von chiralen zweizähligen Liganden. Nachfolgend sehen Sie ein Beispiel dieser Reaktionsvariante. Geben Sie an welche beiden Hauptprodukte (egal welches Enantiomer) Sie erwarten und warum durch Zugabe von Silbernitrat nur ein Produkt entsteht.

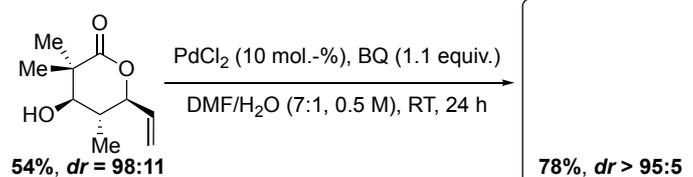
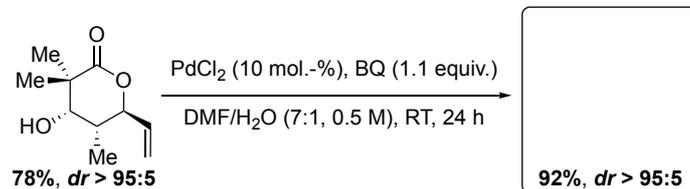


8. Eine weitere Variante der Kreuzkupplungen konnte Ihnen aufgrund mangelnder Vorlesungszeit ebenfalls nicht genauer erläutert werden, weshalb wir dies ebenfalls im Rahmen einer Übung erledigen wollen. Im Grunde handelt es sich bei der unten vorgestellten Variante um die entsprechenden Suzuki- bzw. Buchwald-Hartwig-Kupplungen, allerdings unter einer CO-Atmosphäre. Können Sie sich vorstellen, welche Produkte hierfür in Frage kommen und wie ein solcher, vereinfachter Mechanismus aussehen könnte?



$R^1 =$  Alkenyl, Aryl   
  $X =$  I, B, (Cl), OTf   
  $R^3 \text{ \& } R^4 =$  Aryl, Alkenyl, Alkyl   
 Pd-Kat. = s. o.   
 Y = N, O, S   
 ba = s. o.   
 LM = s. o.

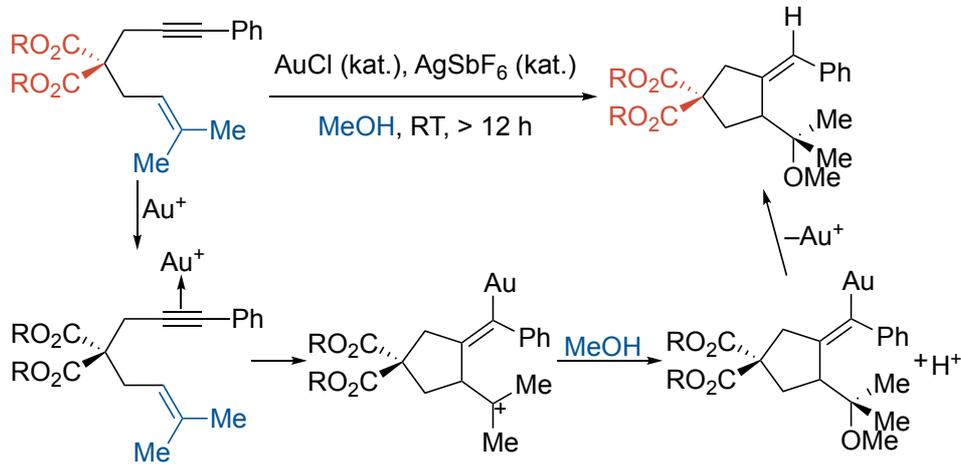
9. In dieser, letzten Übungsaufgabe sehen Sie einen Ausschnitt des Projekts Ihres Dozenten in seiner Masterarbeit: er beschäftigte sich mit der Totalsynthese der drei sechsgliedrigen Lactone aus der Familie der Helicascolide. Geben Sie die Produkte der hierfür angewendeten Namensreaktion unter der Ergänzung, dass es sich bei BQ für die Abkürzung für Benzochinon handelt, an.



### 4.3. Chemie der späten Übergangsmetalle

#### 4.3.2. Lewis-Säure-Katalyse mit Au<sup>1</sup>- und Ag<sup>1</sup>-Katalysatoren

Typische Reaktionsbedingungen anhand eines Beispiels:



Alternative Nucleophile: NHSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OH, SH, ... → kein protisches, nucleophiles Lösungsmittel

Substituenten für Thorpe-Ingold-Effekt:

Beschleunigung von Ringschlussreaktionen durch geminale Substitutionen (> 1000 mal schneller)

Ursache: Winkelverkleinerung um ca. 5°

→ reaktive Zentren näher beieinander & weniger Freiheitsgrade