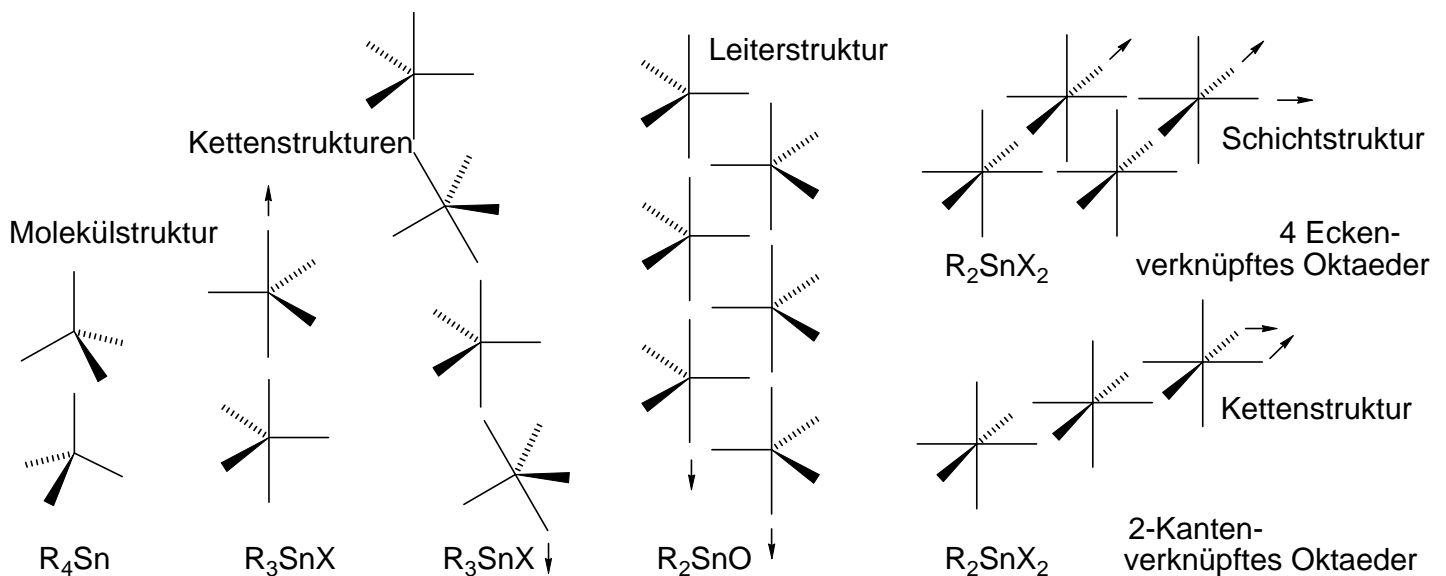


2.4 Zinnorganyle

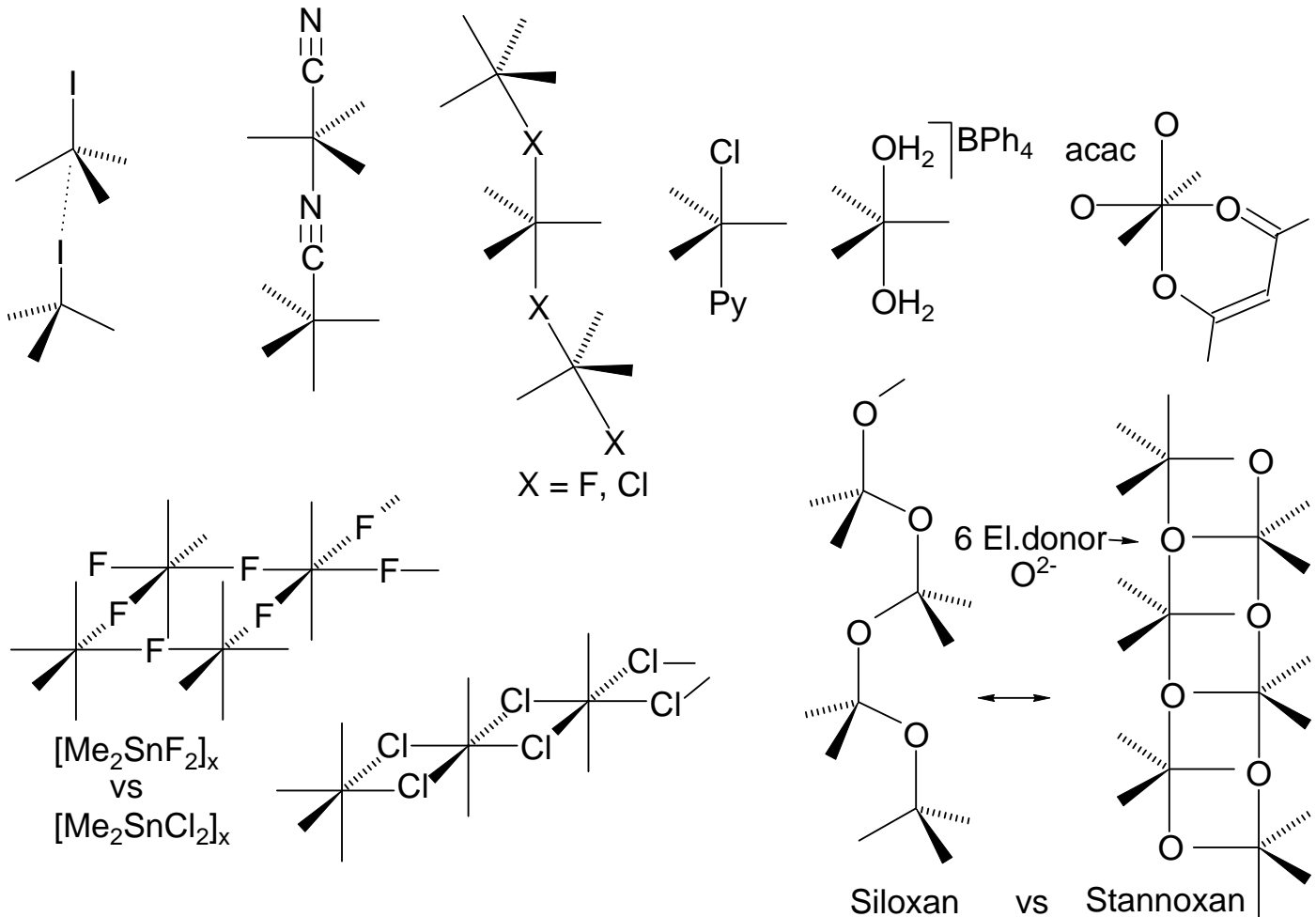
VL Chemie der HG Elemente (B, Si, P, S etc.):
 Silicone, Organosilane, Subvalente Si-Verbindungen:
 Silene R_2Si , Disilene $R_2Si=SiR_2$, Oligosilane $[RSi]_x$,
 Silylradikale, -anionen und -kationen, Silyl-
 Gruppeneffekte (Hyperkonjugation) etc.

Wichtigste Unterschiede von Sn- zu Si-Organyle:

- Strukturchemische Vielfalt** infolge Überschreitung der KZ 4 (KZ 4 lediglich alle R_4Sn); polarere Sn-X Bdg. und größerer Atomradius im Vgl. zu Si \rightarrow Assoziation von Zinnorganyle vom Typ R_nSnX_{4-n} über Sn-X-Sn Brücken, \rightarrow pentagonale Bipyramide, Oktaeder
 dsp^3 d^2sp^3

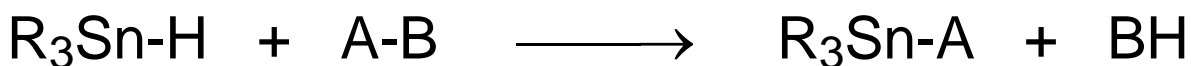


Beispiele:



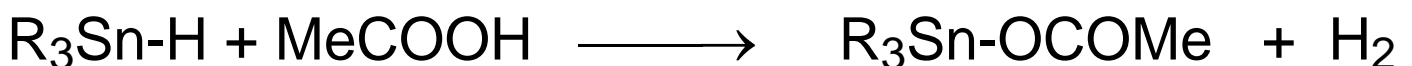
2. Mechanistische Vielfalt bei Hydrostannierungen und Hydrostannolyse aufgrund der Schwäche und geringen Polarität der Sn-H Bindung.

Hydrostannolyse: Protolyse von Sn-H

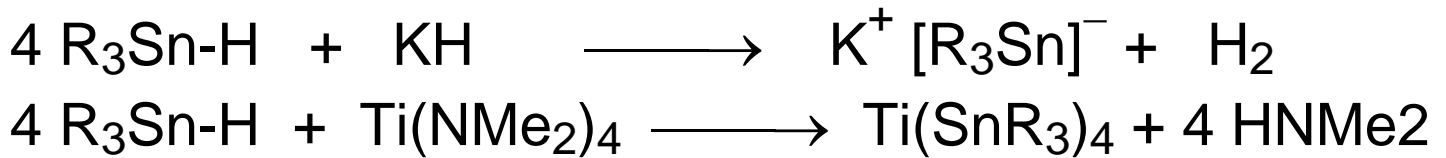


R_3Sn-H als H^- Spender:

H^+ polarisiert Sn-H

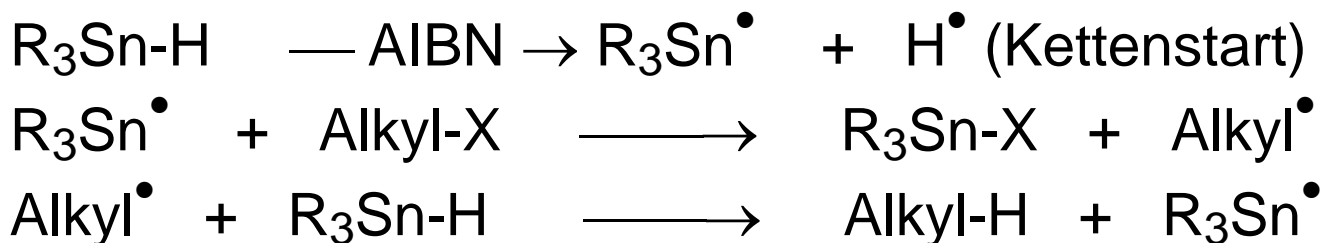


R_3Sn-H als H^+ Spender: H^- oder andere starke Base (Metallamid) polarisiert Sn-H

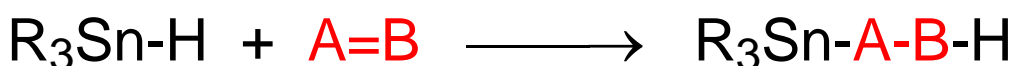


R₃Sn-H als H[•] Spender: AIBN, Δ oder hν induziert Homolyse von Sn-H

Anwendung bei der radikalischen Enthalo-genierung von Alkylhalogeniden:



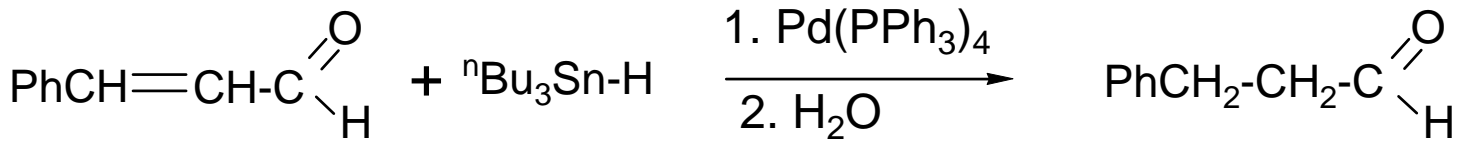
Hydrostannierung: (Sn-H Add. an C=C u.a.)



R₃Sn-H (8 VE) wesentlich weniger reaktiv als R₂B-H oder R₂Al-H (6 VE) —> **andere Mechanismen** der Hydrometallierung ! —> nicht konzertiert, sondern schrittweise radikalisch oder ÜM katalysiert.

Wertvolle Ergänzung zu Hydroborierung; reagiert unter ÜM-Katalyse (Pd⁰, Pt⁰) bzw. in Anwesenheit von Lewis-Säuren oder Radikalbildnern, wobei polare Doppelbindungen C=O, C≡N nicht angegriffen werden.

Chemoselektivität:

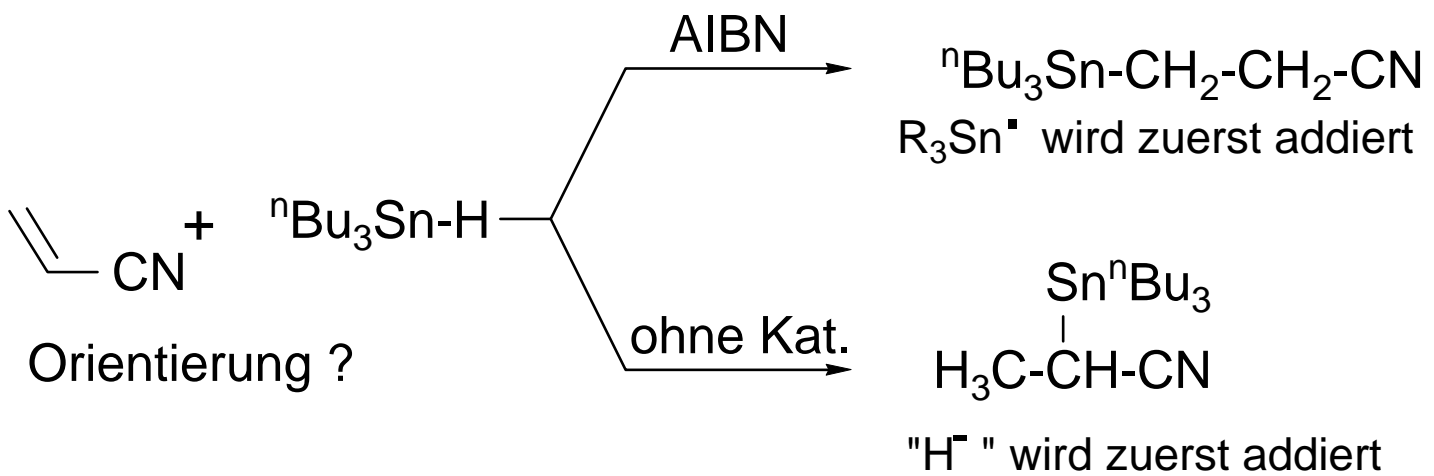


Über ox. Add. an Pd^0 zu $\text{L}_2\text{Pd}(\text{H})(\text{SnR}_3)$, Insertion, Red. El., Hydrolyse
vgl. 9-BBN $\text{R}_2\text{B}-\text{H}$ an Zimtaldehyd liefert 1,2-Addition an $\text{C}=\text{O}$

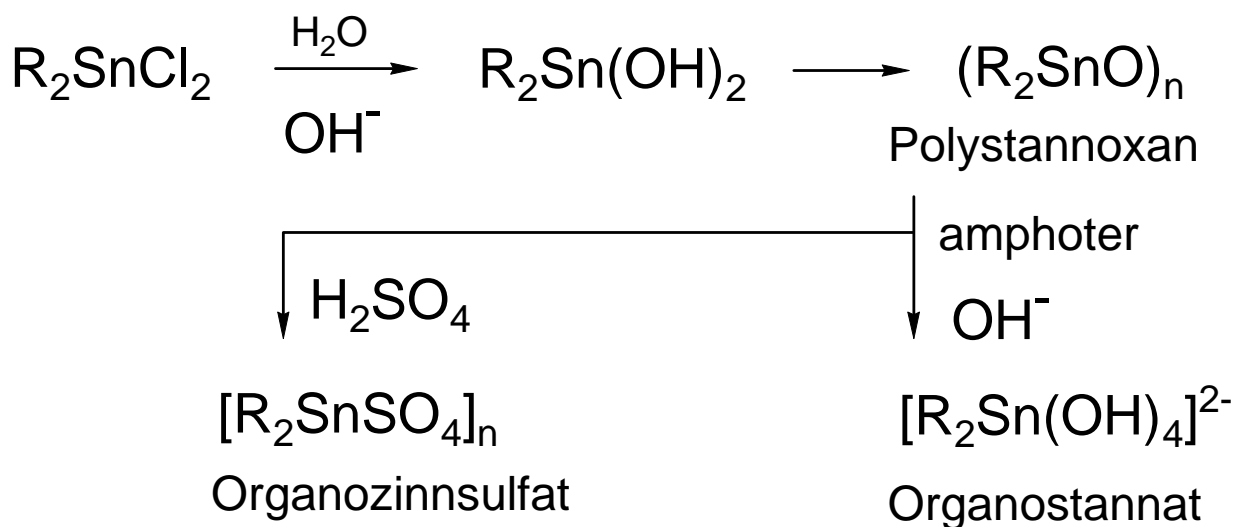
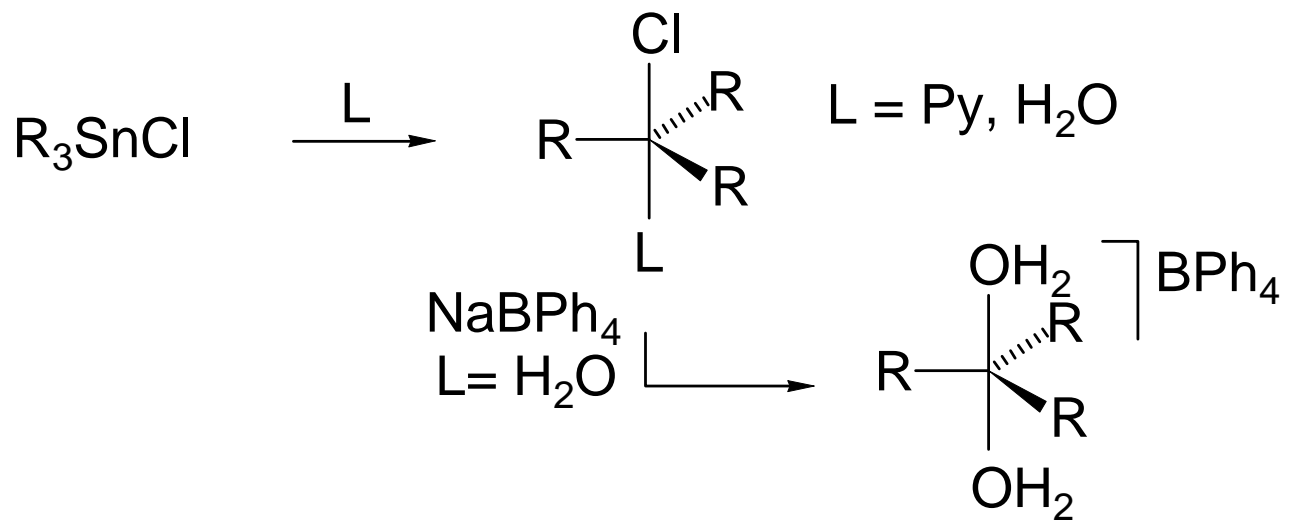


1,4-Addition

Regioselektivität:

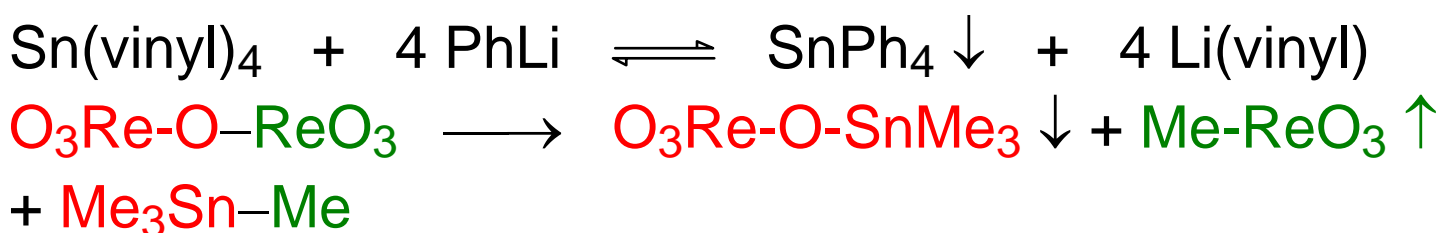


3. Ionisierung in Donorsolvenzien und Amphoterie:
Die unpolare Sn-C Bindung ist weitgehend stabil gegen Hydrolyse (vgl. auch Giftigkeit von R_3SnX).

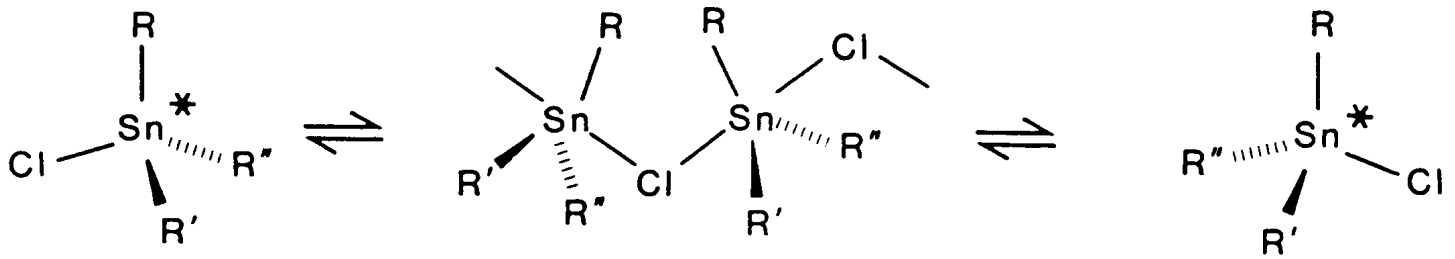


Amphoterie: Polystannoxane sind technisch effiziente Katalysatoren für Veresterungen / Esterspaltungen

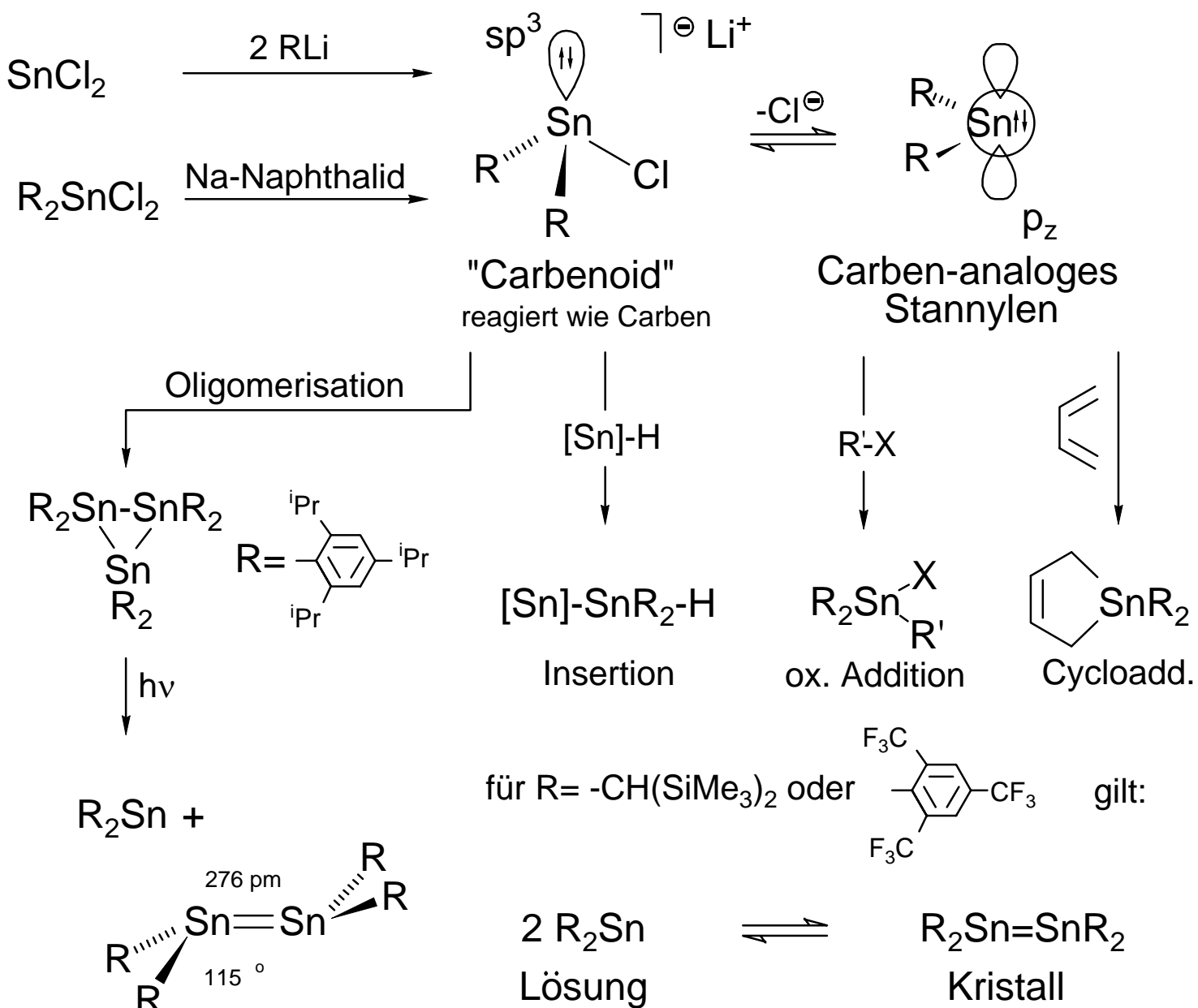
4. Höhere Polarität (Reaktivität) der Sn-C-Bindung im Vergleich zu Si-C, auch hier drastische Zunahme der Reaktivität: Sn-C (sp^3) \ll Sn-C (sp^2) $<$ Sn-C (sp).

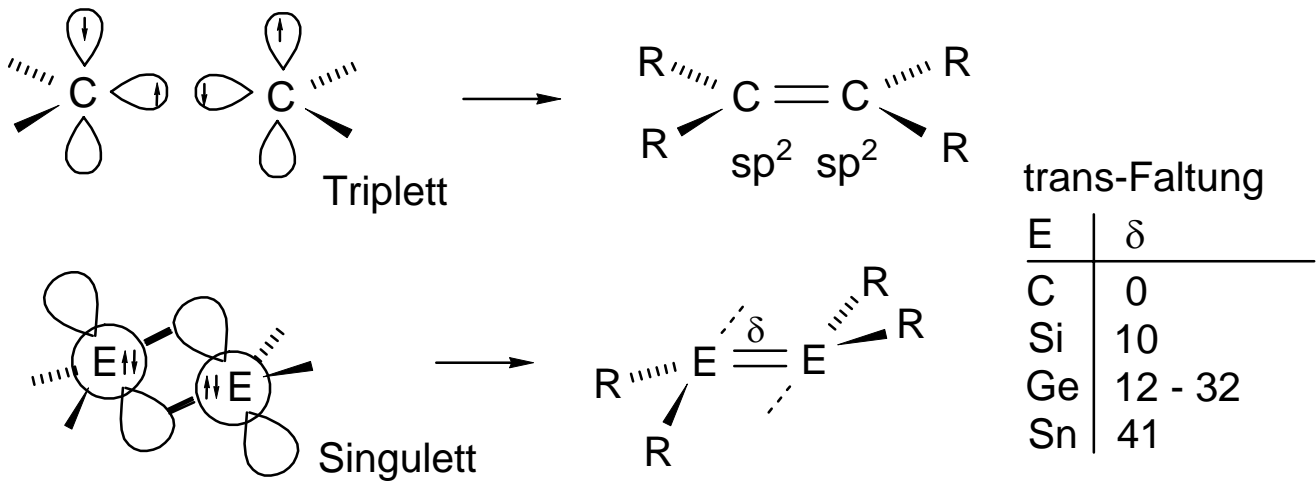


5. rascher Ligandenaustausch über Assoziat führt zur Racemisierung (nicht so bei C, Si)

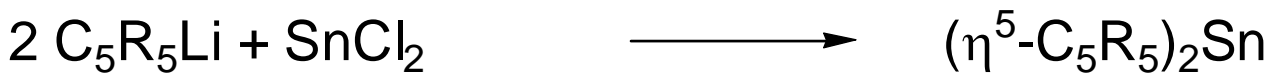


Subvalente Stannylene $[R_2Sn]$ und Distannylene $[R_2Sn=SnR_2]$





Stannocene (Darstellung, Reaktionen, Bindungsverhältnisse) Cp_2Sn : Fischer 1956

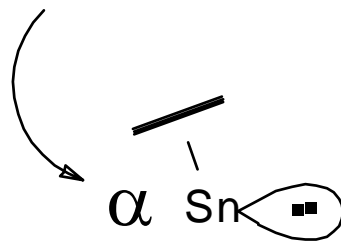


Grenzfälle:

R = H
 α 125°

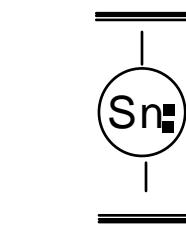
Me
144°

Ph
180°

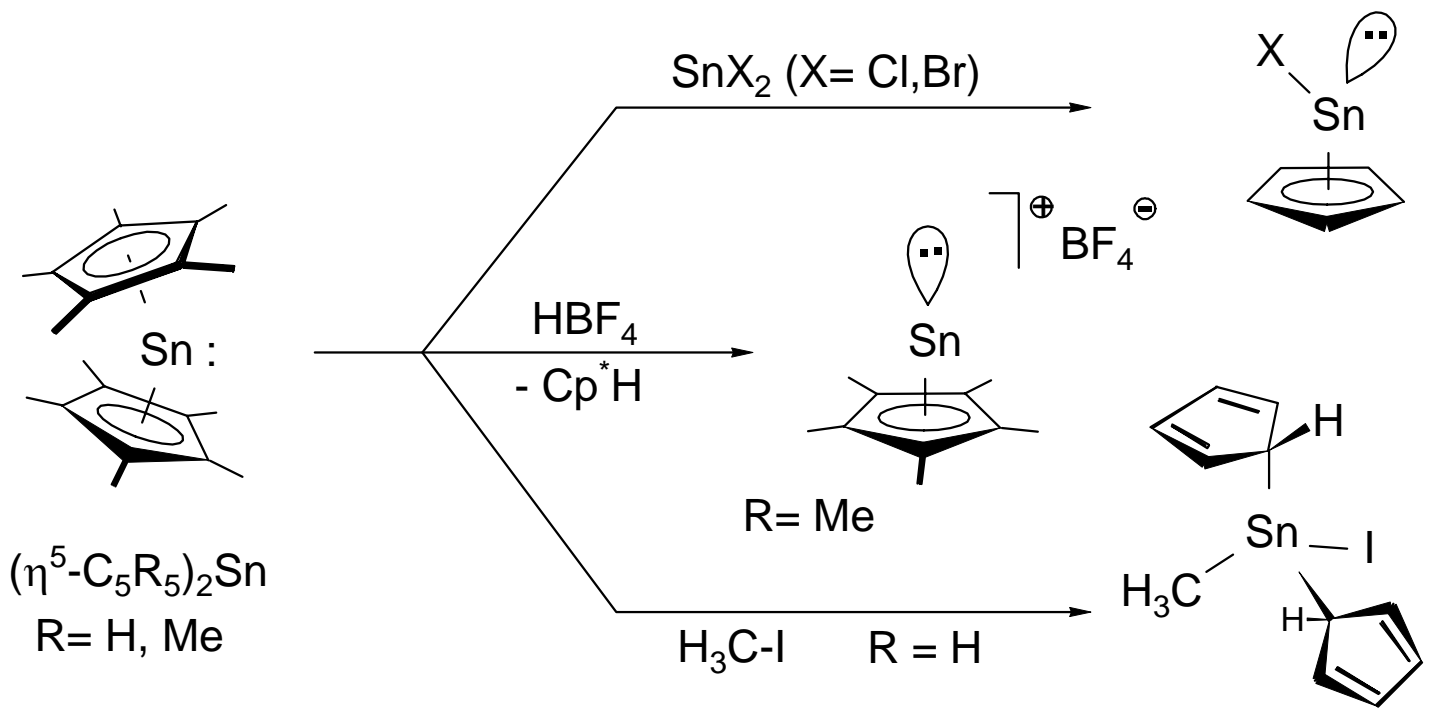


Lone pair mit Charakter von

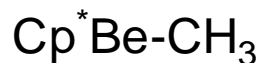
sp^2
120°



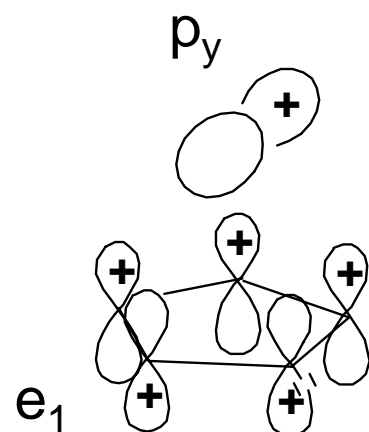
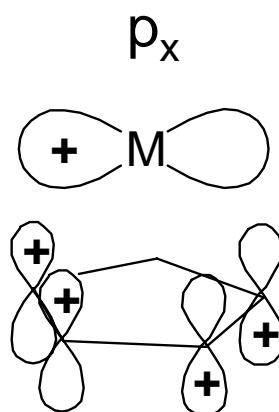
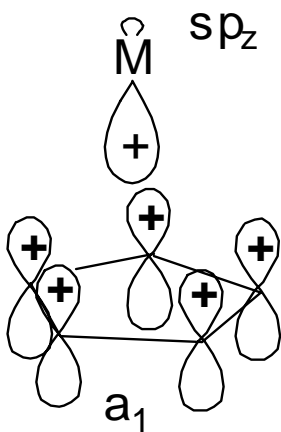
sp_z od. s
180°



Bindungsverhältnisse:

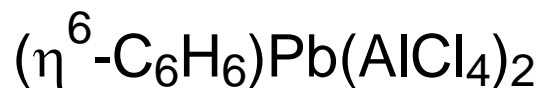
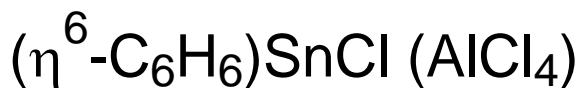


alle 8 VE-Schale



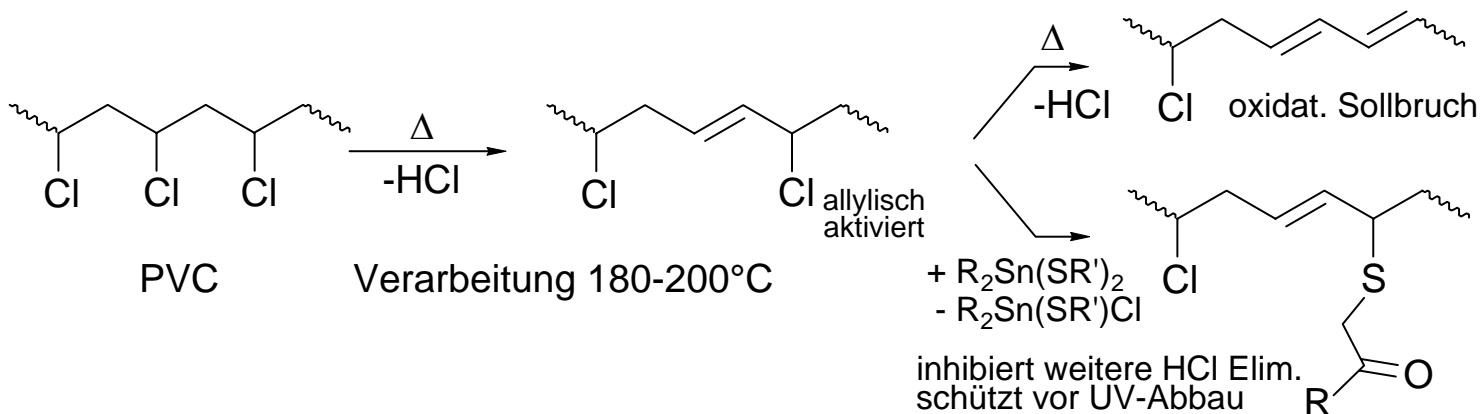
Aren-Komplexe: Sn(II) wie Pb(II), Ga(I), In(I), Tl(I)

z.B.



Anwendungen von zinnorganischen Verbindungen:
 drittgrößtes Produktionsvolumen nach Si, Al (Pb)
Biozide (30%) (Insektizide, Fungizide, Desinfektionsmittel): ${}^n\text{Bu}_3\text{Sn-O-Sn}{}^n\text{Bu}_3$, ${}^n\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OOC-Undecyl})$,
 $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OOC-Me})$, $\text{cycHex}_3\text{SnOH}$,
 Giftigkeit für Säugetiere nimmt mit steigendem Alkylierungsgrad und abnehmender Alkylkettenlänge zu; Me_3Sn^+ sehr giftig !

PVC-Stabilisatoren (60%): ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{S-CH}_2\text{-CO-O-}^i\text{Octyl})_2$ (2-Ethylhexylester der Thioglycolsäure, Sn-Thioglycolat) + UV-Stabilisatoren, z.B. ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC-Undecyl})_2$



3. Metallorganische Chemie der Elemente des d-Blocks mit d^{10} Konfiguration

- abgeschlossene, gefüllte d^{10} -Schale niedriger Energie, z.B. Cu^+ oder Zn^{2+}
- d-Elektronen besitzen in der Regel nicht den Charakter von Valenzelektronen (keine Donator- od. Acceptoreigenschaften der d-Orbitale, d.h. keine π -Bindungen zu Liganden)
- ihre Chemie ähnelt der der Hauptgruppenmetalle

3.1 Kupfer(I)organyle

Von Cu(II) sind keine Organometallverbindungen bekannt (homolytischer Zerfall von CuR_2 zu CuR).

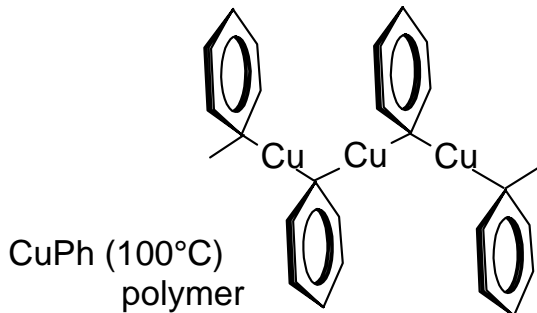
Cu(I) bevorzugt eine lineare Koordination (Cu-sp-Hybridorbitale), z.T. auch $3z2e$ Bindungen.

Strukturbeispiele:

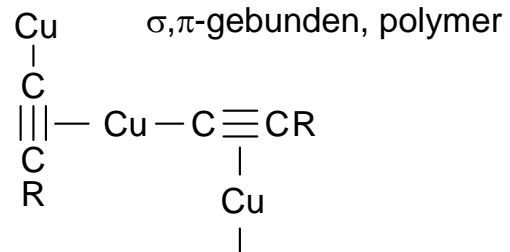
Verbindung (Zers.pkt.)

CuMe (polymer, -15°C, explosiv, Struktur unbek.)

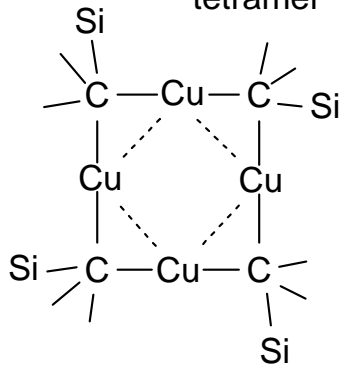
Cu₂C₂ (Acetylid polymer, explosiv, Struktur unbek.)



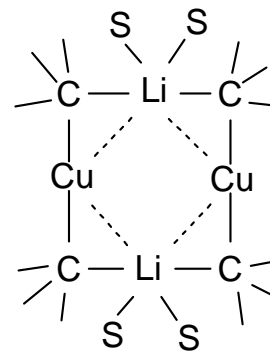
CuC≡CR (Alkinyne, Zers. 200°C)



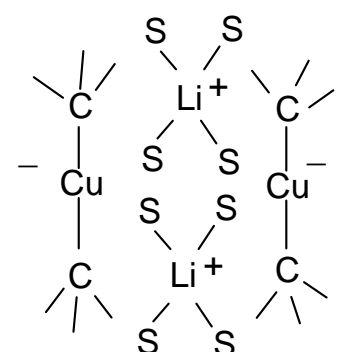
CuCH₂SiMe₃ (78°C) tetramer



Organocuprate Li[CuR₂]
(überwiegend kovalent, dimer)



"Li [CuMe₂]"
= Li₂Cu₂Me₄



planare
Vierring-Strukturen

vgl. aber
Li₄Me₄ Tetraeder

Kontaktionenpaar
"CIP" S = OEt₂

solvenssep. Ionenpaar
"SSIP" S = THF, HMPA

Synthese von Organokupfer-Verbindungen:

1) Metallaustausch an Kupfer(I)-halogeniden bzw. -cyanid.

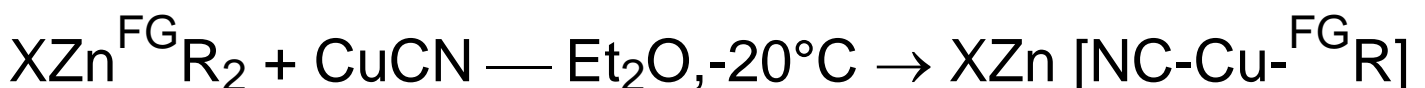
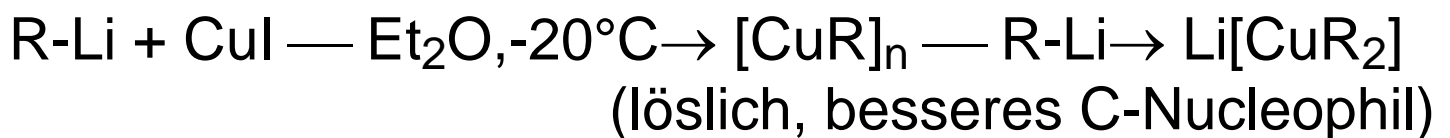
Li-, Mg- und Zn-Organyle übertragen das Carbanion auf das edlere Kupfer, wobei Zink und Kupfer die höchste Toleranz gegenüber funktionellen organischen Gruppen (FG) aufweisen.

Die Verbindungen vom Typ $[\text{CuR}]_n$ sind aufgrund ihrer polymeren Natur und Unlöslichkeit kaum von synthetischem Nutzen, doch werden sie durch einen Überschuss an LiR (RMgX , R_2Zn) in Ether-lösliche Organocuprate überführt, wobei

Homocuprate $[\text{R-Cu-R}]^-$ und

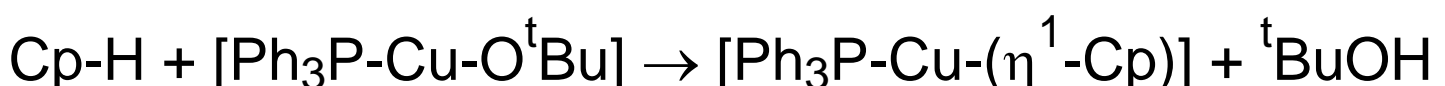
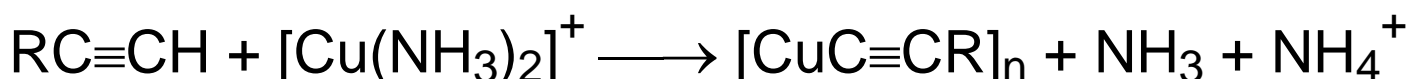
Heterocuprate $[\text{R-Cu-R}']^-$ bzw. $[\text{R-Cu-CN}]^-$ etc.

zu unterscheiden sind.



2. Metallierung insbesondere mit CH-aciden organischen Resten hoher Gruppenelektro negativität

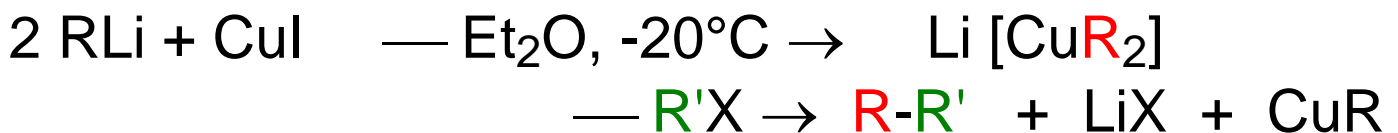
Hydrolyse stabile (!) Alkynyl-Cu-Verbindungen bilden sich aus Cu(I)-Ammin-Komplexen oder aus tert-Butoxy-Kupferkomplexen.



Anwendungen von Kupferorganyle in der organischen Synthese:

Organocuprate $\text{Li}[\text{CuR}_2]$ (Gilman-Reagenzien 1952) sind schwächer nucleophil als die Lithiumorganyle \rightarrow selektivere Reaktionen, weniger Eliminierungs- u.a. Konkurrenzreaktionen.

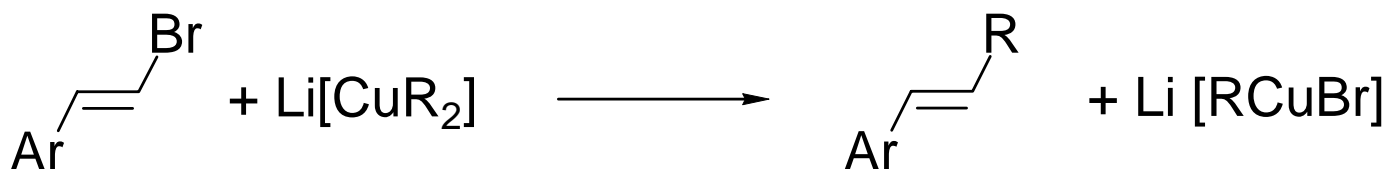
1. C-C Kupplungen mit Halogenorganyle:



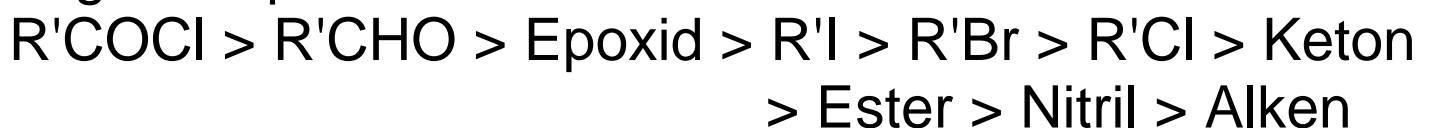
R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl (ggf. unter **Retention** der Konfiguration am sp^3 -C von **R**)

R' = Acyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl (**Inversion** am sp^3 -C von **R'**)

Beispiel:

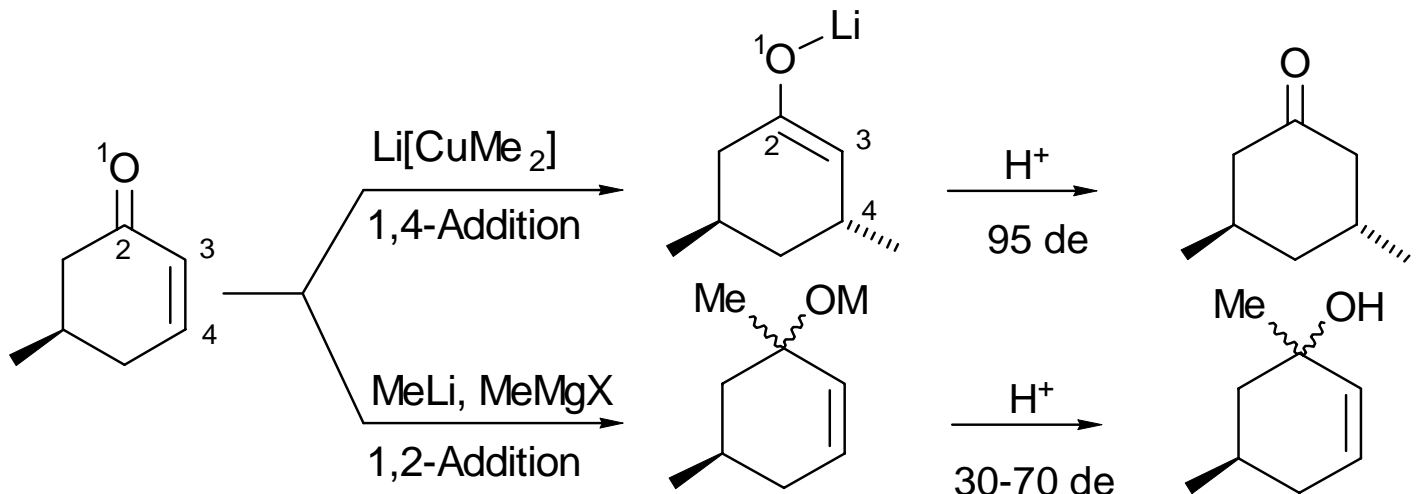
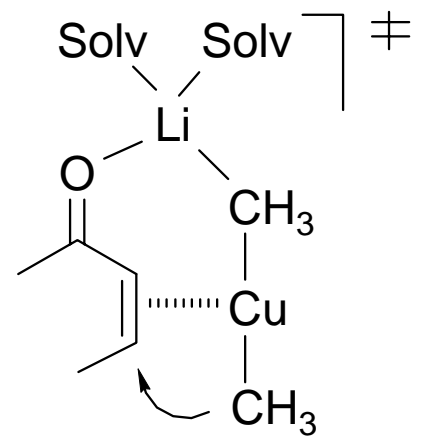


Abnahme der Reaktivität der C-Elektrophile gegenüber Organocupraten:

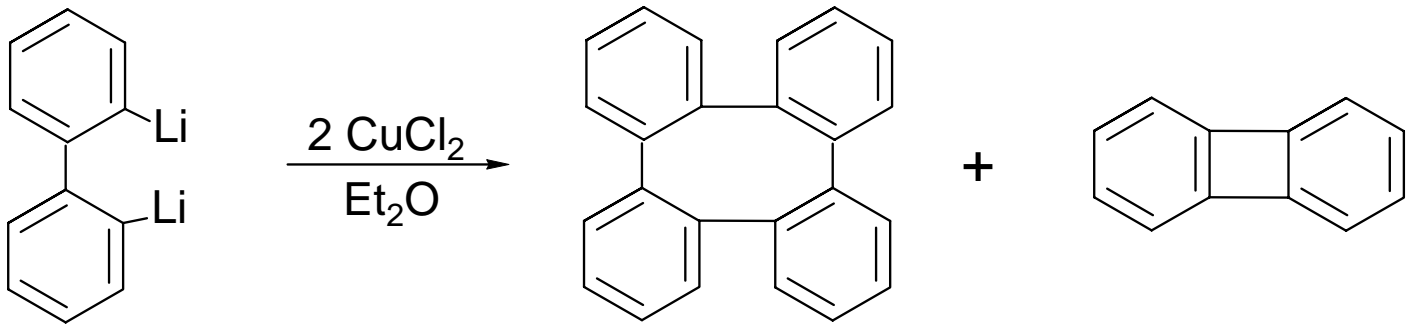


2. Michael-Addition an konjugierte Enone (selektive 1,4-Addition):

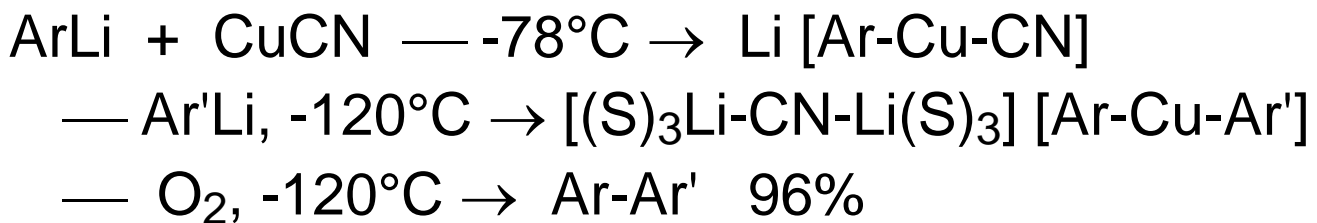
Während Li- und Mg-Organyle eine 1,2-Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen (mit nur mäßiger Stereoselektivität) eingehen, zeigen Organocuprate in Ether eine stereoselektive 1,4-Addition; solvensseparierte Ionenpaare (SSIP) reagieren nicht! Das wird durch folgenden Übergangszustand der reaktiven Kontaktionenpaare (CIP) erklärt:



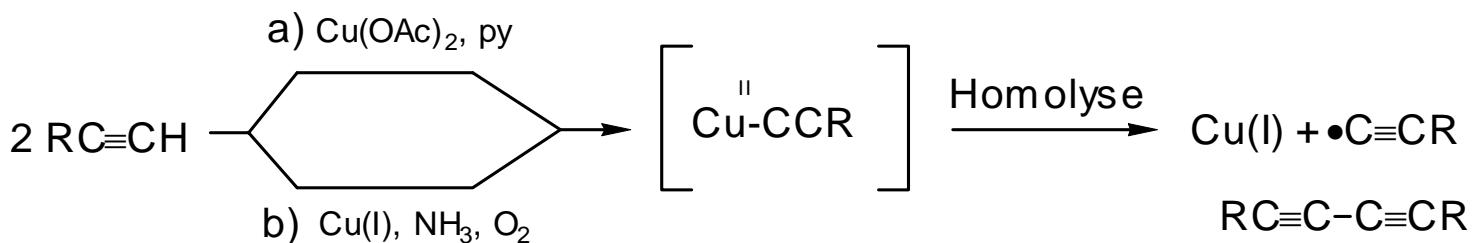
3. Radikalische C-C-Kupplung über instabile Cu(II)-Aryl- und Alkynyl-Verbindungen



Unsymmetrische **Diaryle** über Kreuzkupplung (Lipshutz 1993):

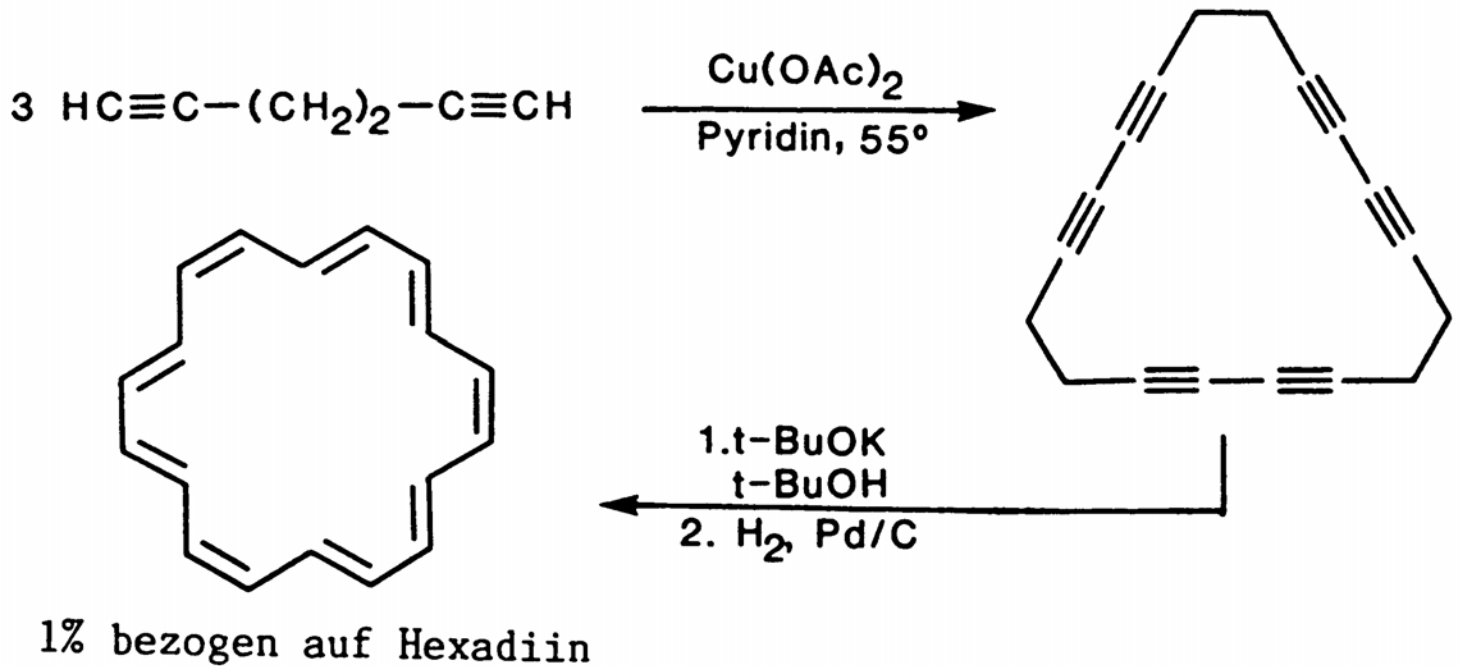


1-Alkin-Kupplung:



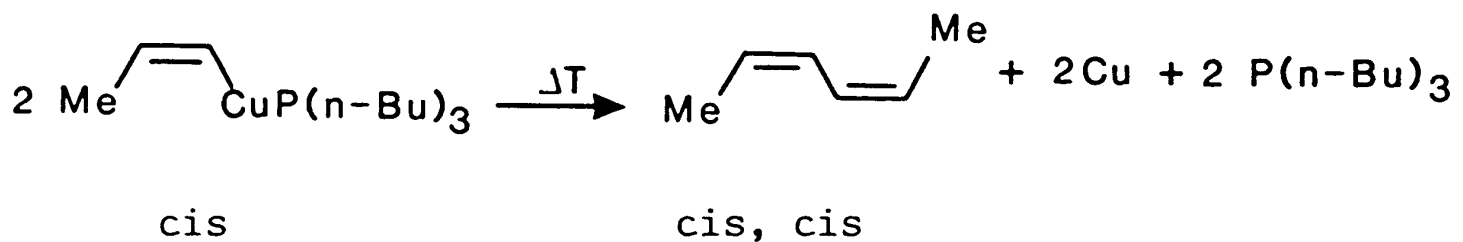
Radikalische Kupplung terminaler Alkine nach a) Eglinton und b) Glaser

Anwendung bei der Synthese des aromatischen [18]Annulens aus Hexadiin:

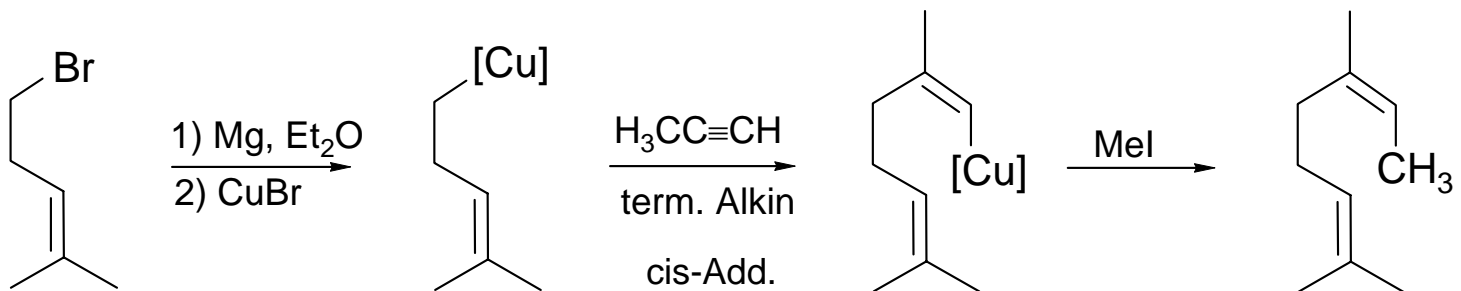


Bei höheren Temperaturen werden auch Cu(I)-Organyle homolytisch gespalten – einige sind gar explosiv (z.B. CuMe , Cu_2C_2).

Dimerisierung unter Erhalt der Konfiguration:



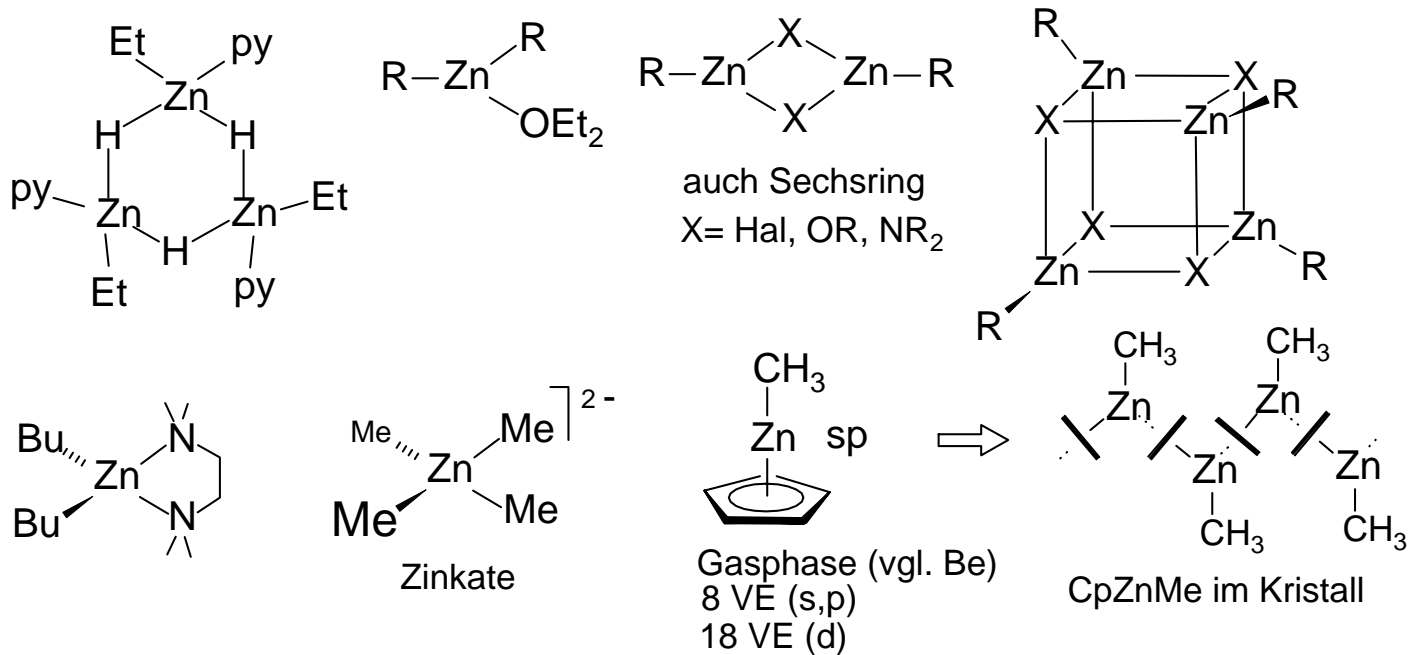
4. Carbocuprierung (cis-Addition terminaler Alkine, es bildet sich das stabilere Carbanion)



3.2 Zink(II)organyle / Höhere Homologe

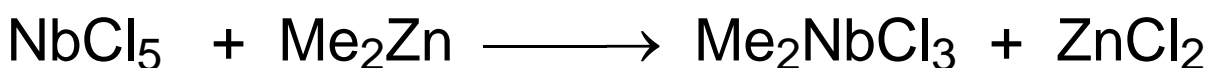
Trends: R₂Zn → R₂Hg

- Zunehmender kovalenter Anteil,
- zunehmender Trend zum homolyt. Zerfall
- Me₂Zn (pyrophor, wasser- und luftempfindlich) - Me₂Hg (wasser- und luftunempfindlich)
- R₂Zn: Erste Organylgruppe wird besonders leicht heterolytisch gespalten (z.B. Alkoholyse)
R₂Hg: Erste Organylgruppe wird besonders schwer homolytisch gespalten (z.B. Thermolyse)
[RHg]⁺ (solv) gebildet über Solvolyse von RHgX ist ebenfalls besonders stabil (und giftig !)

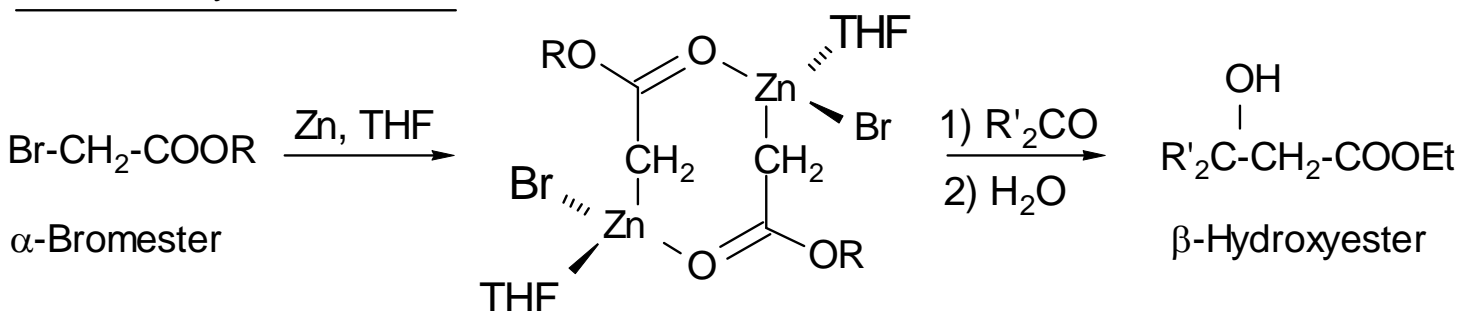


Anwendungen in der Synthese:

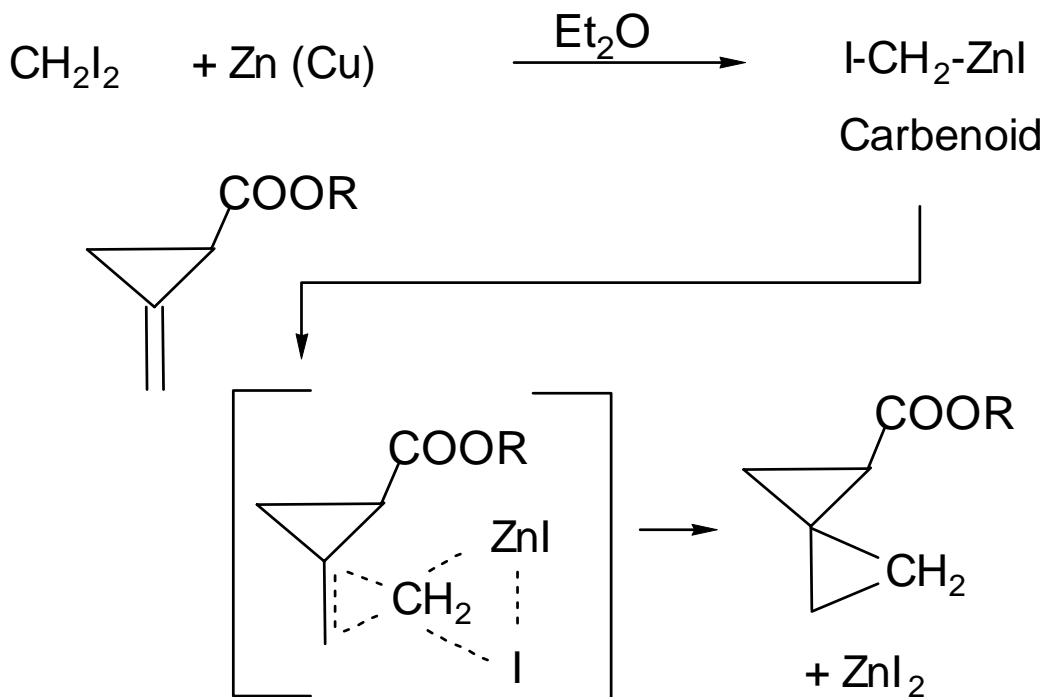
Die im Vergleich zu Li-C, Mg-C nicht ganz so polare Zn-C Bindung toleriert eine große Anzahl funktioneller Baugruppen (z.B. -COOR, -CN, -COR, -I aber keine -OH, -SH, NHR) und wirkt nicht so sehr als Base, auch nicht so sehr als Red.mittel. Beispiele:



Reformatsky-Reaktion



Simmons-Smith-Reaktion (Cyclopropanierung)

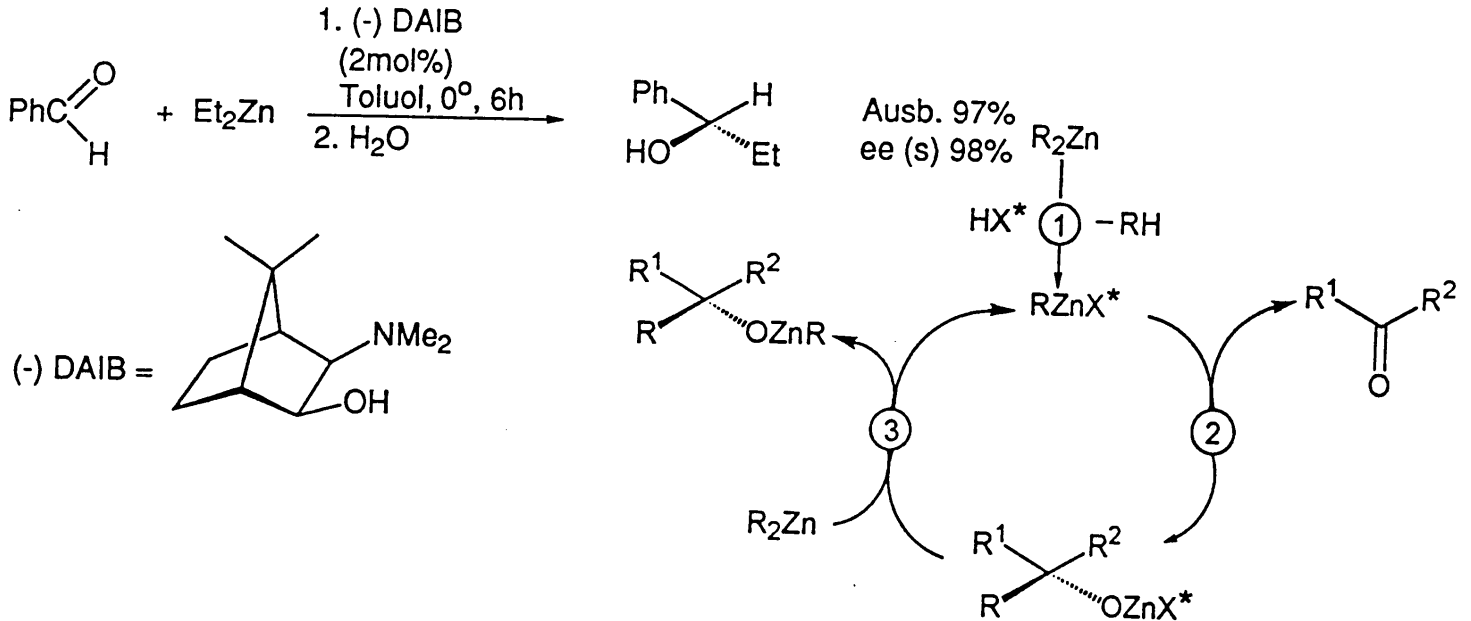


- Die **Organozink-Chemie** wurde in den 90er Jahren aus ihrem Dornröschenschlaf geweckt, in den sie nach Entdeckung der Grignard-Verbindungen fiel,durch
- 1) **ligandbeschleunigte enantioselektive katalytische C-C-Knüpfungsreaktionen** (Noyori, Nobelpreis)
 - 2) Gewinnung **hochfunktionalisierter Organozinkreagenzien**, z.B. über Hydroborierung und B-Zn-Austausch (Knochel)
 - 3) **Aktivierung** von XZn-R Reagenzien durch **Ummetallierung**, z.B. auf Cu (Knochel), Pd (Negishi), Ti (Seebach), Ni etc.

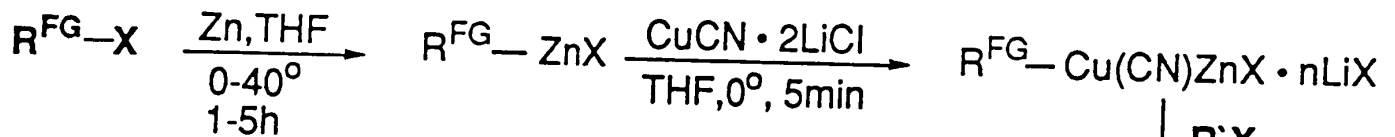
Beispiel zu 1) (Noyori 1986, 1991)

Voraussetzung für die bzgl. Induktorligand X^* (β -Aminoalkohol: (-)-3-exo-Dimethylamino-isoborneol) katalytische Variante der Addition von R-Zn-X^* an prochirale Ketone und Aldehyde: R-Zn-X^* muss

rascher an die Carbonylverbindung addieren als R_2Zn und chirales Zn-Alkoholat muss den Alkoxyrest auf nicht chirales ZnR_2 übertragen:



Beispiele zu 2) und 3) Cambell, Negishi 1989 (Pd dppf = Bis-diphenylphosphanyl-ferrocen), Knochel Zn-Cuprate 1989-1992.



FG = CO_2R , COAr , CN , Hal , RNH , NH_2 , $\text{C}\equiv\text{CH}$, NO_2 etc

