

Review

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VERHALTEN VON ORGANOZINN-VERBINDUNGEN GEGENÜBER FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID

VI*. ZUM MECHANISMUS DER SO₂-EINSCHIEBUNG IN DIE ZINN-KOHLENSTOFF-BINDUNG

UDO KUNZE und JOHNSON D. KOOLA **

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 11. April 1974)

Summary

SO₂-insertion reactions of tetraorganostannanes in liquid sulphur dioxide proceed through an open transition state. Arguments favouring an S_E2 mechanism are presented on the basis of investigations on tetraalkyl-, tetraaryl-, and tetraalkenyl-stannanes, mixed substituted and perfluorinated tetraorganotin compounds as well as organotin halides.

Zusammenfassung

SO₂-Einschiebungsreaktionen an Tetraorganostannanen in flüssigem Schwefeldioxid verlaufen über einen offenen Übergangszustand. Argumente, die für einen S_E2-Mechanismus sprechen, werden auf Grund von Untersuchungen an Tetraalkyl-, Tetraaryl- und Tetraalkenyl-stannanen, gemischt substituierten und perfluorierten Tetraorganozinn-Verbindungen sowie Organozinnhalogeniden dargelegt.

Einleitung

Seit der Entdeckung der SO₂-Einschiebung in Metall-Kohlenstoff-Bindungen [2] gemäss der allgemeinen Gleichung 1 ist eine grosse Anzahl von

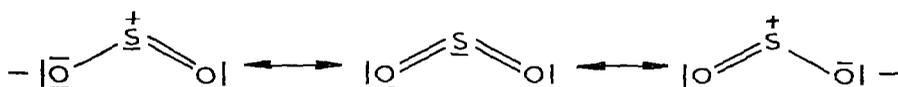
* V. Mitt. siehe Ref. 1.

** Gegenwärtige Anschrift: Institut für Strahlenchemie am MPI für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstrasse 34-36 (Deutschland).



Arbeiten der verschiedensten Richtungen erschienen, in denen über die Natur solcher Reaktionen auf qualitativer und quantitativer Basis berichtet wird. Sie schliessen Untersuchungen über die Struktur der Reaktionsprodukte [3–6], Isomerie und Isomerisierung [3–8], Stereochemie [9–12], Kinetik und Mechanismus [4, 5, 10, 12, 13] und Nebenreaktionen, die mit der Disproportionierung von SO_2 verbunden sind [14], ein. Zusammenfassende Darstellungen finden sich in Ref. 3–5, 10.

Die Metall–Kohlenstoff-Bindung ist im Sinne $\overset{\delta+}{M}-\overset{\delta-}{C}$ polarisiert, wodurch ein elektrophiler Angriff am C-Atom und ein nucleophiler Angriff am Metallatom begünstigt wird. Schwefeldioxid stellt ebenfalls ein polares Molekül dar, das sich im wesentlichen durch folgende drei Grenzformen beschreiben lässt [4]:



Das bedeutet, dass die SO_2 -Einschiebung grundsätzlich als elektrophiler Angriff des Schwefels auf das α -C-Atom, als nucleophiler Angriff des Sauerstoffs an das Metall oder als Kombination beider in einem cyclischen Mechanismus aufgefasst werden kann. Um zu einer eindeutigen Aussage über den Ablauf dieser Reaktion zu gelangen, wurde von uns eine Anzahl verschiedener Tetraorganostannane und Organozinn-halogenide untersucht. Die Ergebnisse lassen sich dem Charakter des Metalls entsprechend modifiziert auch auf $Pb-C$ -Bindungen anwenden [15–17].

Eine SO_2 -Einschiebung in $Si-C$ - und $Ge-C$ -Bindungen ist nur in Sonderfällen möglich [18, 19] (s. Teil II, 2); normale Tetraorgano-silane und -germane reagieren nicht mit Schwefeldioxid, auch nicht in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren [20]. Vergleiche mit den Arbeiten von Kitching [12, 13] und Wojcicki [5, 10] über die SO_2 -Insertion in Trimethyl-aryl- und -benzylstannane bzw. in organische Verbindungen von Metallen niedriger Oxidationsstufe werden angeführt. Auf die Struktur der Reaktionsprodukte wird nicht näher eingegangen, da dies schon mehrfach an anderer Stelle [3–6] geschehen ist.

I. Präparative Ergebnisse

(1) Tetraalkylzinn-Verbindungen

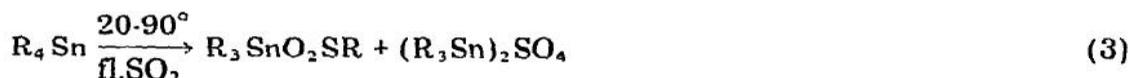
Bei niedrigen Temperaturen (-30 bis $+20^\circ$) nehmen Tetraalkylstannane in flüssigem Schwefeldioxid ein Mol SO_2 auf [21]:



($R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, n-C_4H_9$)

Diese Reaktionen sind stark von der Temperatur, der Reaktionszeit und dem

Wassergehalt des SO_2 abhängig. Bei höherer Temperatur und längerer Reaktionsdauer tritt eine Nebenreaktion, die Oxidation zum Sulfat, in Konkurrenz zur Insertion [14]:



Das Verhältnis von Sulfinat zu Sulfat wird von der Natur des Organorests bestimmt: So ergibt $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ bei 60° quantitativ $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$, während $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ ca. 15% Monosulfinat und 40% Sulfat liefert; ausserdem erfolgt eine Diinsertion (25% Disulfinat). Aus $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ erhält man bis 60° nur das Monosulfinat, bei 90° aber das Sulfat in hoher Ausbeute. Die Disproportionierung des Schwefeldioxids wird von der Bildung des S-Alkyl-alkanthiosulfonats als Reduktionsprodukt [14] begleitet:



(R = CH_3 , C_2H_5)

Bei der Umsetzung von Tetraalkylstannanen mit wässrigem SO_2 entstehen zusätzlich Disulfinate, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$, Dialkylzinn-sulfite, R_2SnSO_3 , and -sulfate, R_2SnSO_4 , in wechselnder Ausbeute. Die Sulfite und Sulfate werden ebenfalls durch SO_2 -Disproportionierung, nicht aber durch Säurespaltung gebildet [21].

(2) Tetraarylzinn-Verbindungen

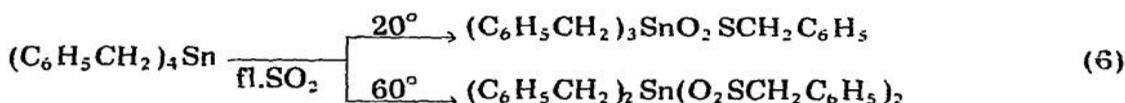
Im Gegensatz zu den Tetraalkylstannanen nehmen die entsprechenden Arylverbindungen, allerdings erst bei höherer Temperatur, zwei Mol SO_2 unter Bildung von Disulfinaten auf [22]:



(R = C_6H_5 , *o*-, *m*-, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)

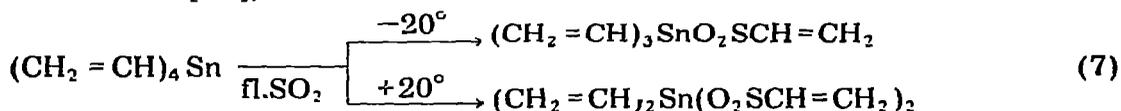
Die Arylderivate unterscheiden sich von den Alkylverbindungen in folgenden Gesichtspunkten: (a) Der Reaktionsverlauf, nicht aber die Ausbeute, ist unabhängig von Reaktions-temperatur und -zeit. (b) Die Reaktion führt immer zur Bildung des Disulfinats, ein Monosulfinat lässt sich unter keinen Umständen isolieren. (c) Auch bei Zusatz von Wasser entstehen keine Sulfite und Sulfate.

Tetrabenzylzinn nimmt eine Mittelstellung zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen ein. Mit den Aliphaten hat es die Bildung des Monosulfinats unter milden Reaktionsbedingungen gemeinsam [22], mit den Aromaten die fehlende Sulfite- und Sulfat-bildung:

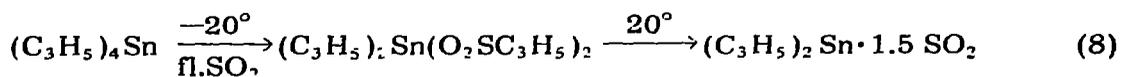


(3) Tetraalkenzinn-Verbindungen

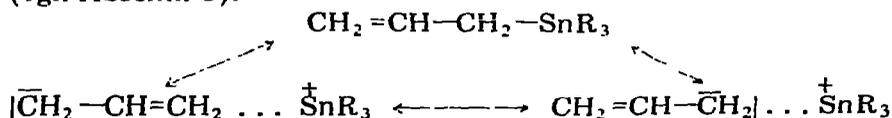
Sie zeigen insofern ein ähnliches Verhalten wie Tetrabenzylzinn, als sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen Mono- und Di-sulfinate isolieren lassen [23], z.B.:



Das äusserst reaktionsfähige Tetraallylzinn nimmt schon bei tiefen Temperaturen zwei Mol SO_2 auf; das Disulfinat ist aber instabil und zerfällt bei Raumtemperatur rasch zu einer Verbindung unbekannter Struktur [23]:

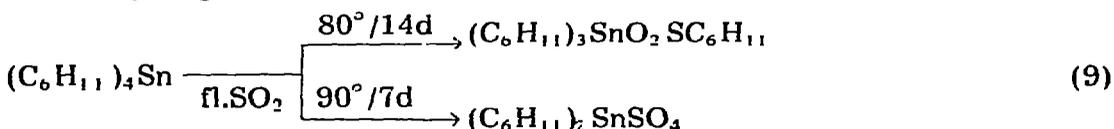


Die hohe Reaktivität lässt sich auf polare Grenzformen zurückführen [24] (vgl. Abschn. 5):



(4) Sterisch gehinderte Tetraorganozinn-Verbindungen

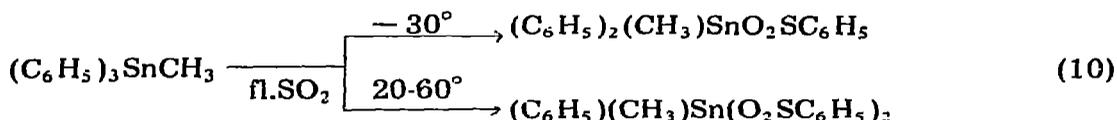
Die Wirkung raumerfüllender Gruppen auf die Reaktivität von Tetraorganostannanen macht sich bereits bei Tetraisopropylzinn und Tetra-n-butylzinn [21] bemerkbar. Noch deutlicher wird dieser Effekt in den stark sterisch gehinderten Molekülen Tetraneopentylzinn (Tetra-t-butylzinn ist bereits nicht mehr existent), Tetracyclohexylzinn und Tetra-*o*-tolylzinn [25]. Während das Neopentylderivat von flüssigem SO_2 bis 90° überhaupt nicht angegriffen wird, bildet Tetracyclohexylzinn bei längeren Reaktionszeiten das Monosulfinat und Dicyclohexylzinn-sulfat in geringer Ausbeute:



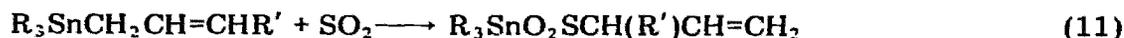
Tetra-*o*-tolylzinn reagiert ebenfalls nicht unterhalb 80° [22].

(5) Gemischt substituierte Tetraorganozinn-Verbindungen

Um auch das Verhalten von Tetraorganostannanen mit verschiedenen Organoresten charakterisieren zu können, wurden Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{SnR}'$ ($\text{R} = \text{Methyl}$, $\text{R}' = \text{Phenyl}$ und umgekehrt) umgesetzt [26, 27]. Unabhängig von der Zusammensetzung wird SO_2 stets in die Zinn-Phenyl-Bindung eingeschoben, z.B.:

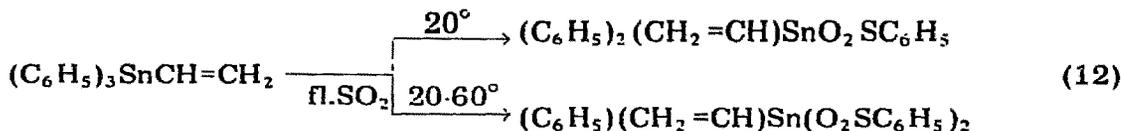


Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Fong und Kitching [27] bei der Umsetzung einer Reihe von Trimethylzinn-derivaten, $(\text{CH}_3)_3\text{SnR}$ ($\text{R} = \text{Aryl, Alkenyl, Alkynyl u.ä.}$), mit SO_2 . Bemerkenswert ist das Auftreten von Umlagerungsreaktionen in Allyl- und anderen ungesättigten Systemen [28], z.B.



die NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden.

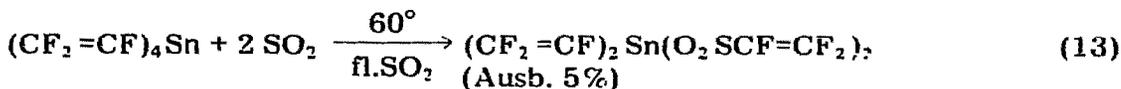
Die SO_2 -Einschiebung in Triphenylvinylzinn verläuft ebenfalls überwiegend unter Spaltung der Zinn-Phenyl-Bindungen [29]:



Bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$ mit SO_2 beobachtet man dagegen eine Insertion in die Zinn-Vinyl-Bindung [63].

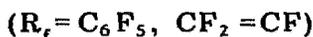
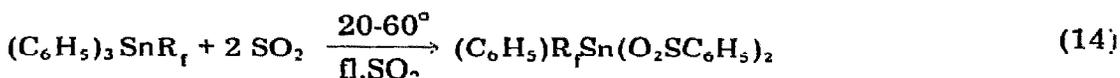
(6) Tetraorganozinn-Verbindungen mit perfluorierten Resten [1]

Infolge der hohen Elektronegativität von Perfluororganyl-Gruppen (R_f) sind elektrophile Substitutionen stark erschwert (vgl. dazu Teil II, 1). Die einzige Verbindung, bei der bisher eine SO_2 -Einschiebung in die $\text{Sn}-\text{R}_f$ -Bindung beobachtet wurde, ist $(\text{CF}_2=\text{CF})_4\text{Sn}$. Vermutlich erfolgt eine Diinsertion:



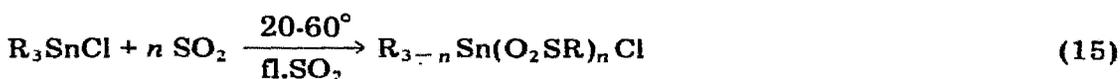
Das Reaktionsprodukt konnte aber noch nicht eindeutig identifiziert werden. Bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein.

$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Sn}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{F}_5$ verhalten sich dagegen unter diesen Bedingungen inert. Perfluorierte Triphenylzinn-derivate reagieren stets an der Zinn-Phenyl-Bindung:

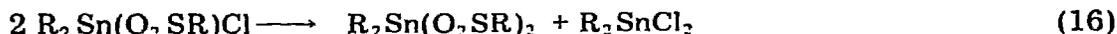


(7) Organozinn-halogenide

Sie verhalten sich in vieler Hinsicht ähnlich wie die Perfluororganozinn-Verbindungen. Von den Monochloriden zeigen nur die ungesättigten Derivate eine Einschiebungsreaktion [22, 23]:



Für R = Aryl ist das primär entstehende Insertions-Produkt jedoch instabil und disproportioniert zu Disulfinat und Dichlorid [22] (Anionenaustausch):



(R = C₆H₅, o-, m-, p-CH₃C₆H₄)

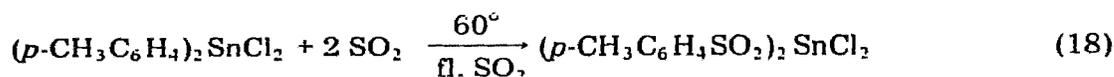
Trialkylzinn-chloride werden unter energischen Bedingungen zu Diorganozinn-sulfaten oxidiert [25]:



(R = CH₃, C₂H₅)

Ein ähnliches Verhalten zeigt (CH₃)₃SnC₆F₅ [1].

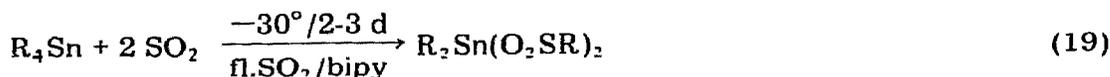
Von den bisher untersuchten Diorganozinn-dihalogeniden reagieren die Arylverbindungen mit SO₂; ein definiertes Produkt lässt sich aber nur für R = p-Tolyl isolieren [22]:



Organozinn-trichloride und SnCl₄ verhalten sich gegenüber SO₂ inert [25].

(8) Basenkatalysierte Einschleibungsreaktionen

Bei Zusatz basischer Katalysatoren wird die SO₂-Einschiebung stark beschleunigt. So erfolgt bereits bei -30° eine Diinsertion in (CH₃)₄Sn und (C₂H₅)₄Sn nach Zugabe von 2,2'-Bipyridin (bipy) in stöchiometrischen Mengen [30]:



(R = CH₃, C₂H₅)

Weitere Umsetzungen wurden noch nicht durchgeführt.

II. Diskussion des Reaktionsablaufs

Im folgenden soll nun versucht werden, das ausserordentlich vielfältige Reaktionsverhalten der Organozinn-Verbindungen gegenüber Schwefeldioxid unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten. Man geht zweckmässig nach folgenden Aspekten vor:

(1) Gemischt substituierte Organozinn-Verbindungen (einschliesslich Halogenide), R₃SnR' (I)

1. Einfluss des Restes R'
 2. Einfluss der R₃Sn-Gruppe
- (2) Homogen substituierte Tetraorganostannane, R₄Sn (II)
1. Reaktivitätsfolge
 2. Sterische Effekte
- (3) Reaktionsmechanismus und Übergangszustand
- (4) Vergleich mit der SO₂-Einschiebung in metallorganische Verbindungen niedriger Oxidationsstufe

In I bedeutet R' die abgespaltene oder potentiell spaltbare Gruppe und R₃Sn den unveränderten Rest; die Substituenten R können gleich oder verschieden sein. In den homogenen Organostannanen R₄Sn ist zumindest im Übergangszustand eine ähnliche Polarisierung vorhanden, weshalb die Ergebnisse von (1) prinzipiell auf (2) übertragen werden können. Sterische Einflüsse sind natürlich auch in gemischten Organozinn-Verbindungen wirksam, machen sich aber beim Vorliegen von vier gleichen grossvolumigen Resten besonders auffällig bemerkbar und werden deshalb an dieser Stelle behandelt.

- (1) Gemischt substituierte Organozinn-Verbindungen, R₃SnR'
(R' = Organorest, R = Organorest, Halogen)

1. Einfluss des Restes R'

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse lassen sich die organischen Reste in gemischt substituierten Tetraorganostannanen grundsätzlich in folgende Reihe abnehmender Reaktivität einordnen [26–29]: Aryl > Alkenyl > Benzyl > Alkyl ≫ Perfluororganyl. Die gleiche Folge beobachtet man auch bei anderen elektrophilen Reaktionen von Organozinn-Verbindungen [31]. Die extrem hohe Reaktionsfähigkeit von Allylderivaten und mehrfach ungesättigten Systemen [28] steht nicht unbedingt im Widerspruch zu dieser Sequenz, da hier die Einschiebung nach einem anderen Mechanismus verläuft (s. Abschn. 3).

Eine quantitative Grösse zur Korrelation der Geschwindigkeit elektrophiler und nucleophiler Reaktionen mit dem Substituenteneinfluss stellt die Taft-Konstante σ^* dar [32, 33]. Diese ist zur Beschreibung solcher Beziehungen besonders geeignet, weil sie allgemeine Gültigkeit besitzt, während sich die entsprechende Hammett-Konstante σ auf *m*- und *p*-substituierte Aromaten beschränkt. σ^* wird mit Hilfe der Taft-Gleichung [32] eingeführt, die der Hammett-Gleichung analog formuliert ist:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho^* \cdot \sigma^* \quad (20)$$

ρ^* = Reaktionskonstante (charakteristisch für einen bestimmten Reaktionstyp);
 σ^* = polare Substituenten-Konstante (Taft-Konstante); k, k_0 = Geschwindigkeitskonstanten.

k_0 bezieht sich auf eine Referenzsubstanz (meist Methylverbindung), k ist die Reaktionsgeschwindigkeit der substituierten Verbindung. Die Taft-Gleichung ist nur dann verifizierbar, wenn sich in einer Verbindung R–A–B der Rest R in α -Stellung zur reagierenden Bindung A–B befindet, die nicht Teil eines konjugierten Systems sein darf, und keine wesentliche Änderung der sterischen

TABELLE I

AUSWAHL EINIGER TAFT-KONSTANTEN [33]

Gruppe	σ^*	Gruppe	σ^*
CH ₃	0.00	C ₆ H ₅ CH ₂	0.22
C ₂ H ₅	-0.10	CH ₂ =CH	0.40
n-C ₃ H ₇	-0.12	H	0.49
n-C ₄ H ₉	-0.13	C ₆ H ₅	0.60
i-C ₃ H ₇	-0.19	ClCH ₂	1.05
s-C ₄ H ₉	-0.21	Cl ₂ CH	1.94
t-C ₄ H ₉	-0.30	Cl ₃ C	2.65

Wechselwirkung zwischen R und A—B im Verlauf der Reaktion erfolgt. Trotzdem lassen sich auch in anderen Fällen gewisse Gesetzmässigkeiten erkennen. σ^* wird für R = CH₃ willkürlich gleich Null gesetzt und alle anderen Substituenten darauf bezogen. Einige Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Positives Vorzeichen bedeutet, dass der betreffende Rest elektronegativer als Methyl ist (elektronenziehender Rest), während das negative Vorzeichen einen elektronenschiebenden Rest charakterisiert. Die kinetische Definition wird so gewählt, dass σ^* ein Mass für die Polarität der Bindung A—B darstellt [32].

Da ρ^* für einen bestimmten Reaktionstyp konstant ist, sollte man erwarten, dass die elektrophile Substitution um so leichter verläuft, je kleiner σ^* wird. Eine solche direkte Beziehung findet man auch tatsächlich für die SO₂-Einschiebung in M—C-Bindungen von Metallen niedriger Oxidationsstufe (Nebengruppenelemente, s. Abschn. 4). Bei Organometall-Verbindungen höherer Oxidationsstufe (Hauptgruppenelemente) sind die Verhältnisse offensichtlich komplizierter, wie die Untersuchungen am Zinn zeigen. Behält man die oben angeführte Regel (je grösser σ^* , um so geringer die Reaktivität) grundsätzlich bei, so fallen die ungesättigten Reste aus der Reihe. Kehrt man die Folge um (je grösser σ^* , um so höher die Reaktivität), so bilden die perfluorierten Reste die Ausnahme. Für gemischte Tetraorganostannane mit hohen negativen σ^* -Werten (R' = i-C₃H₇, t-C₄H₉) liegen noch keine experimentellen Daten vor.

Der Widerspruch kommt dadurch zustande, dass sich die Taft-Gleichung eigentlich auf ein System R—A—B bezieht, während hier R mit der abgespaltenen Gruppe selbst identisch ist. In diesem Falle ist eine Inversion der Taft-Reihe durchaus möglich, da beispielsweise bei Gruppen mit negativem σ^* (+I-Effekt) eine Übertragung von Elektronendichte auf den Rest des Moleküls erfolgen kann, so dass ein elektrophiler Angriff an dieser Bindung nicht erleichtert, sondern im Gegenteil erschwert wird. Das gleiche gilt natürlich auch im umgekehrten Sinne für + σ^* -Gruppen. Auf diese Weise lässt sich die relativ hohe Reaktivität der Zinn—Aryl- und Zinn—Alkenyl-Bindung zwanglos erklären.

Ein echter Vergleich der gemischten Organozinn-Verbindungen R₃SnR' ist also nur möglich, wenn man den Einfluss der R₃Sn-Gruppe konstant hält und R' verändert, wie dies Fong und Kitching [27] an einer Reihe von Trimethylzinn-derivaten, (CH₃)₃SnR' (R' = C₆H₅, C₆H₄X, CH₂C₆H₅, CH₂C₆H₄X, Alkenyl, Allyl, Cyclopropyl, Allenyl, Propargyl), gezeigt haben. Das Ergebnis ist, dass bei allen Verbindungen die (CH₃)₃Sn-Gruppe erhalten bleibt, da sämtliche Reste R' eine grössere Taft-Konstante als Methyl besitzen.

TABELLE 2

KORRELATION DER RELATIVEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN (BEZOGEN AUF X = H) DER SO₂-EINSCHIEBUNG IN SUBSTITUIERTE TRIMETHYL-PHENYLSTANNANE, (CH₃)₃SnC₆H₄X, BEI 30° IN WASSERFREIEM METHANOL MIT DEN BROWNSCHEN KONSTANTEN [12]

X	k_{rel}	$\log k_{rel}$	σ^+
<i>p</i> -OCH ₃	39.420	1.596	-0.778
<i>p</i> -CH ₃	4.246	0.628	-0.311
<i>m</i> -CH ₃	1.492	0.174	-0.066
<i>m</i> -OCH ₃	1.221	0.087	0.047
H	1.000	0.000	0.000
<i>p</i> -Cl	0.394	-0.405	0.114
<i>m</i> -Cl	0.223	-0.652	0.399
<i>m</i> -CF ₃	0.098	-1.009	0.520
<i>p</i> -CF ₃	0.088	-1.056	0.612
<i>p</i> -N(CH ₃) ₃	0.047	-1.328	0.408

Variiert man in Trimethyl-arylstannanen des Typs (CH₃)₃SnC₆H₄X den Substituenten X [12], so beobachtet man eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit von der Brownschen Konstante σ^+ (modifizierte Hammett-Konstante) [34], wie sie für die elektrophile Substitution von Aromaten zu erwarten ist. Am stärksten weichen die Werte für X = *p*-N(CH₃)₃ von dieser Beziehung ab. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In den entsprechenden Trimethyl-benzylstannanen [13], (CH₃)₃Sn-CH₂C₆H₄X, fällt die Substituentenabhängigkeit erwartungsgemäss wesentlich geringer aus. Das Erstaunliche ist aber, dass sowohl elektronenschiebende als auch -ziehende Reste X die Insertion beschleunigen, wobei der Einfluss der elektronegativen Substituenten sogar überwiegt. Offenbar konkurrieren hier zwei verschiedene Effekte: einmal wird von +*I*-Substituenten ganz normal die Elektronendichte an der benzylichen Methylengruppe erhöht, zum andern liegen aber wahrscheinlich im Übergangszustand stark ionische Anteile vor, und das Benzylanion erfährt durch -*I*-Substituenten eine beträchtliche Stabilisierung. Diese Anionstabilisierung wirkt sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit stärker aus als der induktive Effekt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

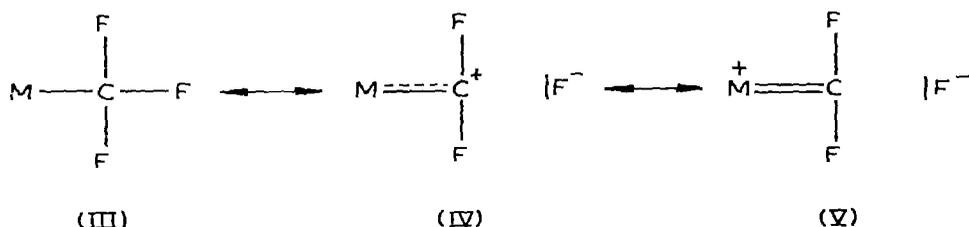
Die hohe Stabilität von Perfluororganorestern gegenüber der elektrophilen Spaltung ist auf einen Hyperkonjugationseffekt zurückzuführen. Dieser bewirkt, dass der grösste Teil der Elektronendichte des Moleküls in antibindende Orbitale der C-F-Bindungen verschoben [35] und deshalb der elektrophile Angriff des SO₂ auf die M-C-Bindung erschwert wird [36]. Die hohe Polarität der Sn-R_f-

TABELLE 3

RELATIVE REAKTIONSGESCHWINDIGKEITEN (BEZOGEN AUF X = H) DER SO₂-EINSCHIEBUNG IN SUBSTITUIERTE TRIMETHYL-BENZYLSTANNANE, (CH₃)₃SnCH₂C₆H₄X, BEI 30° IN WASSERFREIEM METHANOL [13]

X	H	<i>m</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -CF ₃	<i>p</i> -CF ₃
k_{rel}	1.000	1.198	1.074	1.309	1.628	1.482	2.192

Bindung zeigt sich in der sehr rasch erfolgenden nucleophilen Hydrolyse [37]. Für die CF_3 -Gruppe lassen sich beispielsweise folgende mesomere Grenzform aufstellen [39, 40]:

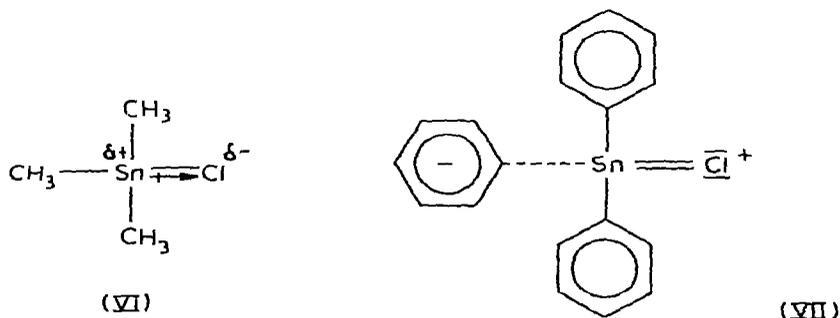


Die zusätzlich notwendigen Elektronen für die $\text{M}=\text{C}$ -Doppelbindung (Grenzform V) werden bei Übergangsmetallen aus besetzten d -Niveaus, bei Hauptgruppenelementen aus σ -Bindungen der R_nM -Gruppe (s. nächster Abschnitt) geliefert. Analoges gilt für die C_6F_5 - und $\text{CF}_2=\text{CF}$ -Gruppe. Für weitere experimentelle Beweise der Hyperkonjugation in perfluorierten Verbindungen siehe die in Ref. 1 zitierte Literatur. Der Perfluorvinylrest ist dabei der relativ schwächste Akzeptor so dass hier eine SO_2 -Einschiebung grundsätzlich ermöglicht wird [1].

2. Einfluss der R_3Sn -Gruppe

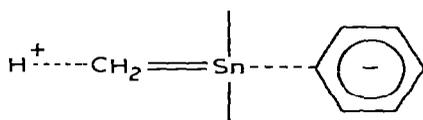
Der Einfluss der unveränderten Reste R_n auf die gespaltene $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung ist sehr vielfältiger Natur. Die hohe Reaktivität der Trimethylzinn-derivate lässt sich durch den $+I$ -Effekt der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe erklären. Dadurch wird die Ladungsdichte an der $\text{Sn}-\text{R}'$ -Bindung erhöht und der elektrophile Angriff des SO_2 -Moleküls erleichtert.

Besonders interessant ist der Substituenteneinfluss in Tetraorganostannanen mit perfluorierten Resten und Organozinn-halogeniden. Beide Stoffklassen sind in vieler Hinsicht miteinander vergleichbar, da sich die Elektronegativitäten in der gleichen Größenordnung bewegen [41–43]. Der $-I$ -Effekt der C_6F_5 -Gruppe ist so stark, dass die Methylgruppen in $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{F}_5$ desaktiviert werden [1]. Die Abspaltung der C_6F_5 -Gruppe wird wiederum aus den oben dargelegten Gründen verhindert. Die Elektronegativität des Phenylrests ist dagegen nur wenig geringer als von C_6F_5 [41], so dass der induktive Effekt in Verbindungen wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnC}_6\text{F}_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCF}=\text{CF}_2$ weniger wirksam wird und eine Einschiebung in die Zinn-Phenyl-Bindung nicht verhindert. Der auffällige Unterschied im Verhalten aliphatischer und aromatischer Triorganozinn-halogenide ist ganz ähnlich zu erklären. In Trimethyl- oder Triäthylzinn-chlorid bewirkt



der $+I$ -Effekt der Alkylgruppen eine so starke Verschiebung der Ladungsdichte zum Halogenatom, dass ein elektrophiler Angriff an der Sn—C-Bindung nicht mehr möglich ist (VI). In den aromatischen Triorganozinn-chloriden konkurrieren dagegen die Phenylreste mit dem Halogen, so dass auch Grenzformen wie (VII) Gewicht erhalten. Diese Argumente werden durch den Vergleich der Dipolmomente unterstützt [44].

Ein allgemeines Konzept zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen der R_3Sn -Gruppe und dem reaktiven Rest R' bietet möglicherweise die Theorie der Hyperkonjugation, die schon zur Erklärung des Reaktionsverhaltens von perfluorierten Organozinn-Verbindungen herangezogen wurde. Pit [45] berichtet in einer kürzlich erschienenen Arbeit über theoretisch mögliche $\sigma-\pi$ - und andere elektronische Wechselwirkungen in metallorganischen Verbindungen der IV. Hauptgruppe. Eine solche $\sigma-\pi$ -Kopplung wurde in Allyl- und Benzyl-derivaten photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen [46]. Die bevorzugte Spaltung der Zinn—Phenyl-Bindung in Methylphenylzinn-Verbindungen wäre somit durch die nachstehende Grenzstruktur zu erklären:



(2) Homogen substituierte Tetraorganostannane, R_4Sn

1. Reaktivitätsfolge

Wie schon eingangs erwähnt, wird im Übergangszustand die Äquivalenz der Sn—C-Bindungen in gleich substituierten Tetraorganostannanen aufgehoben, so dass sich diese ebenfalls nach dem Schema R_3SnR' behandeln lassen. Die relativ hohe Reaktivität der Tetraalkylstannane findet so durch den $+I$ -Effekt der Trialkylzinngruppe ihre Erklärung, während der komplementäre $-I$ -Effekt der Triphenylzinngruppe die Reaktionsbereitschaft des Tetraphenylzinns stark herabsetzt. Daneben sind sicher auch Symmetriegründe für das inerte Verhalten verantwortlich; die grosse kinetische Stabilität von hochsymmetrischen Verbindungen ist hinreichend bekannt. Man beobachtet daher beim Ersetzen eines Phenylrests durch Gruppen mit $+I$ - (z.B. CH_3) und $-I$ -Effekt (z.B. Cl , C_6F_5) in beiden Fällen eine beträchtliche Steigerung der Reaktivität. Die gleiche Wirkung wird durch eine $+I$ -Substitution am Aromaten erzielt, wie die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Tetra-*m*- und Tetra-*p*-tolylzinns zeigt.

Auf Grund der Ausbeute an Monoinsertions-Produkt (soweit realisierbar, s. Tabelle 4) lässt sich für Tetraorganozinn-Verbindungen, R_4Sn , die nachstehende Reaktivitätsreihe aufstellen. Dabei werden immer die Ausbeuten bei der tiefstmöglichen Reaktionstemperatur verglichen, weil bei höheren Temperaturen Inversionen auftreten können: $R = CH_2=CHCH_2 \gg C_2H_5 > CH_3 > n-C_3H_7 \sim CH_2=CH > p-CH_3C_6H_4 \sim C_6H_5CH_2 > n-C_4H_9 \sim m-CH_3C_6H_4 > i-C_3H_7 > C_6H_5 > CF_2=CF > o-CH_3C_6H_4 > C_6H_{11}$ (Cyclohexyl) $\gg (CH_3)_3CCH_2$ (Neopentyl) $> C_6F_5$. Da einige Verbindungen nur Disulfinate bilden, erscheint der direkte Vergleich zwar etwas problematisch, die Tendenz ist aber klar zu erkennen.

TABELLE 4

AUSBEUTE (MITTELWERT) AN INSERTIONS-PRODUKT BEI DER SO₂-EINSICHERUNG IN TETRAORGANOSTANNANE, R₄Sn, IN FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID (REAKTIONSZEIT, 1 TAG) [26]

R	T -30°			T 00'			T > 80°		
	Ausb. (%)	n ^a	R	Ausb. (%)	n	R	Ausb. (%)	n	R
Allyl	quant.	2	n-C ₄ H ₉	quant.	1	C ₆ H ₅	60	2	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ^c
C ₂ H ₅	quant.	1	m-CH ₃ C ₆ H ₄	76	2	CF ₂ =CF ^b	~5	2	C ₆ H ₁₁ ^d
CH ₃	60	1	l-C ₃ H ₇	26	1			1	Neopentyl ^d
n-C ₃ H ₇	~50	1							C ₆ H ₅ ^d
CH ₂ =CH	40	1							
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	5	2							
C ₆ H ₅ CH ₂	5	1							

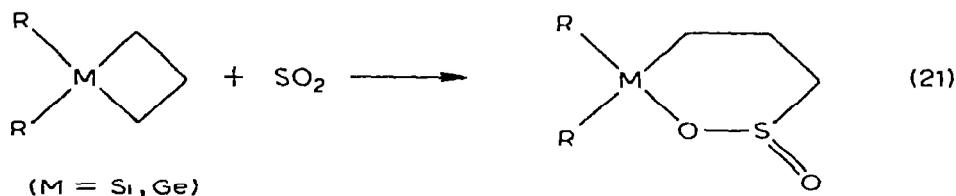
^a Aufgenommene Menge SO₂ (Mol). ^b Vgl. Teil I, G. ^c Reaktionszeit 3-5 Tage. ^d Reaktionszeit 7-11 Tage.

Die homogenen Tetraorganostannane zeigen also eine direkte Abhängigkeit von der Taft-Konstante, wie sie eingangs für elektrophile Substitutionen postuliert wurde. Abweichungen deuten auf sterische Hinderung hin (s. unten). Die extrem hohe Reaktivität des Tetraallylzinns [24] ist auf den andersartigen Reaktionsmechanismus zurückzuführen (s. Abschn. 3).

2. Sterische Effekte

Wie aus obiger Reihe hervorgeht, treten bei Anwesenheit raumerfüllender Substituenten beträchtliche Abweichungen von der auf Grund der elektronischen Einflüsse zu erwartenden Reaktivität auf. Typische Beispiele hierfür sind Tetraisopropylzinn, Tetra-*o*-tolylzinn, Tetracyclohexylzinn und Tetraneopentylzinn. Auch die im Vergleich zur Methyl- und Äthylverbindung wesentlich geringere Reaktivität des Tetra-*n*-butylzinns beruht sicherlich auf einer Hinderung durch die längeren Alkylketten.

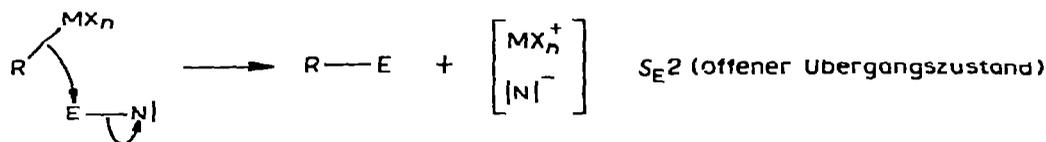
Sterische Effekte müssen nicht unbedingt gleichbedeutend mit einer Erschwerung des elektrophilen Angriffs sein, sondern können in bestimmten Fällen die Reaktivität der M—C-Bindung sogar stark erhöhen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die SO₂-Einschiebung in Sila- und Germa-cyclobutane [18, 19]:



Diese Verbindungstypen stellen den einzigen Fall dar, bei dem die SO₂-Insertion in eine Si—C- oder Ge—C-Bindung gelungen ist. Wenn auch die elektrophile Substitution durch den starken +I-Effekt der R₂M-Gruppe (M = Si, Ge) erleichtert wird, ist die Spaltbarkeit in erster Linie auf die grosse Ringspannung zurückzuführen.

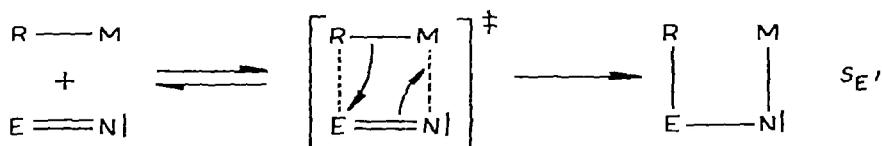
(3) Reaktionsmechanismus und Übergangszustand

Auf Grund der bisher dargelegten Ergebnisse lässt sich aussagen, dass die SO₂-Einschiebung eindeutig eine elektrophile Substitution darstellt. Kinetische Messungen [12] zeigen, dass in Methanol eine Reaktion zweiter Ordnung abläuft. Obwohl ein reiner S_E2-Mechanismus definitionsgemäss nur den Angriff des elektrophilen Partners auf das dem Metall benachbarte Kohlenstoff-Atom (α-C-Atom) beinhaltet (offener Übergangszustand), ist die Koordination des nucleophilen Pools N| eines elektrophilen Reagenz E—N| an das Metall von erheblicher Bedeutung. Eine solche Koordination ist verantwortlich für einen cyclischen Übergangszustand (S_Ei-Mechanismus) [47-49]. Grundsätzlich sind beide Mechanismen möglich.

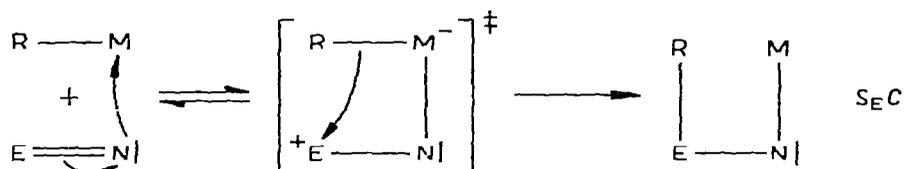




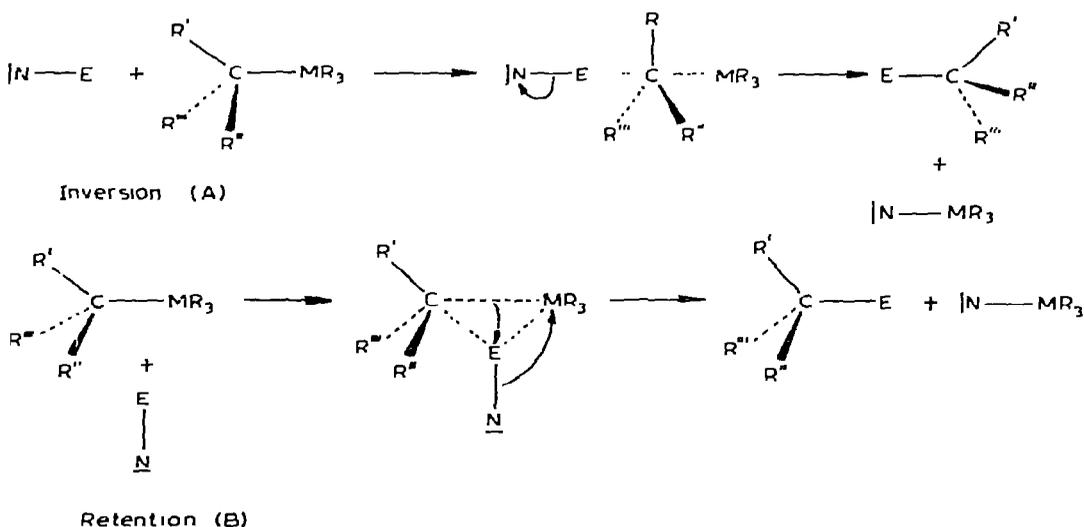
Im zweiten Falle kann die nucleophile Koordination entweder gleichzeitig (eigentlicher S_{Ei} -Mechanismus [47-50])



oder sogar vor dem elektrophilen Angriff an das α -C-Atom stattfinden (S_{EC} -Mechanismus [47, 48, 51, 52]):



Es gibt keinen kinetischen Unterschied zwischen diesen beiden Varianten eines cyclischen Übergangszustands. Das stereochemische Ergebnis ist in beiden Fällen der Konfigurationserhalt, weil der Austritt des Metalls (bzw. der MX_n -Gruppe) und der Angriff am α -C-Atom auf der gleichen Seite des Moleküls stattfinden [47, 48]. Bei einem offenen Mechanismus (S_{E2}) würde man dagegen Inversion beobachten, wenn der Angriff an das α -C-Atom von der Rückseite erfolgt (A), und Retention, wenn der Angriff auf die M-C-Bindung bevorzugt ist (B) [48, 49, 64]:

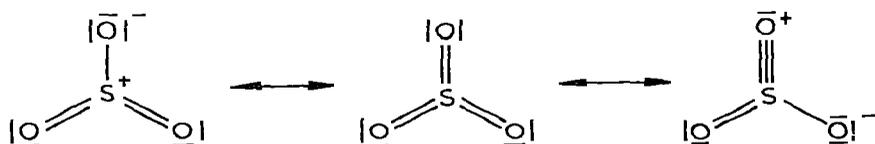


Die gleichen Argumente gelten auch für ein sp^2 -hybridisiertes α -C-Atom in Bezug auf die *cis-trans*-Isomerie. Der Mechanismus lässt sich also nur dann eindeutig festlegen, wenn eine Inversion stattfindet. Die bisher durchgeführten (allerdings noch sehr spärlichen) Untersuchungen [12, 64] an Organozinn-Verbindungen weisen aber auf einen Konfigurationserhalt hin (vgl. jedoch Abschn. 4 und Ref. 5, 11, 56). Für Einschleibungsreaktionen ist ein Verlauf nach (A) auch aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, da die E-N-Bindung erhalten bleibt.

Weder kinetische noch stereochemische Untersuchungen können also bisher einen Hinweis darauf liefern, ob der kritische (geschwindigkeitsbestimmende) Schritt bei der SO_2 -Einschiebung in einem $S_E 2$ - oder $S_E 1$ -Übergangszustand zu sehen ist. Eine Entscheidung ist jedoch durch Änderung der Elektronendichte der M-C-Bindung mit geeigneten Substituenten möglich.

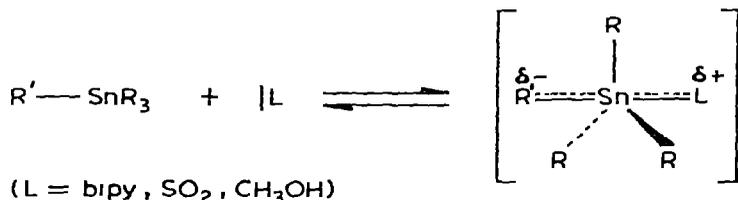
Man betrachte folgende vier Verbindungen: $(CH_3)_4Sn$ (VIII), $(C_6H_5)_3Sn$ (IX), $(CH_3)_3SnC_6F_5$ (X) und $(C_6F_5)_3Sn$ (XI). Der elektropositive Charakter des Zinns nimmt in der Reihenfolge $XI > X > IX > VIII$ ab. Wäre die nucleophile Koordination des Sauerstoffatoms der entscheidende Schritt der SO_2 -Insertion, sollte die Reaktivität bei den Perfluororgano-Verbindungen ein Maximum erreichen (unter Vernachlässigung der sterischen Effekte). Tatsächlich ist aber genau das Gegenteil der Fall. Je höher die positive Ladung am Zinn, um so leichter ist eine nucleophile Koordination möglich. Dieses Argument stützt sich auf die Tatsache, dass die nucleophile Spaltung von Perfluororganyl-Zinn-Bindungen sehr leicht erfolgt [37, 38]. Alle bekannten elektrophilen und nucleophilen Spaltungsreaktionen an perfluorierten Organozinn-derivaten folgen dieser Gesetzmässigkeit. Das gleiche Ergebnis erhält man aus der Betrachtung der Organozinn-halogenide. Die Reaktionsfähigkeit nimmt mit wachsendem Halogengehalt ab. Eine Einschleibung ist nur in Mono- und Di-halogenide möglich. Ganz analog vermögen Tetraorganostannane maximal zwei Mol SO_2 aufzunehmen. Mono-sulfinate reagieren daher normalerweise mit einem weiteren Mol SO_2 [14, 53], aber nicht mehr Disulfinate.

Erhöht man andererseits den elektrophilen Charakter des Insertions-Moleküls, so beobachtet man eine leichte Reaktion sogar bei solchen Verbindungen, die sich nicht mit SO_2 umsetzen [54]. So erfolgt eine SO_3 -Einschiebung auch in Tetraorgano-silane und -germane. Tetramethylzinn vermag zwei Mol SO_3 aufzunehmen, Trimethylzinn-chlorid reagiert mit SO_3 unter Disproportionierung zu Disulfonat und Dichlorid (genau wie Triarylzinn-halogenide mit SO_2). Die höhere Reaktivität (Lewis-Acidität) des Schwefeltrioxids ist durch den erhöhten elektrophilen Charakter des Schwefels bedingt. Im SO_3 -Molekül sind nur solche Grenzformen von Bedeutung, bei denen das S-Atom über kein freies Elektronenpaar verfügt [4], z.B.:

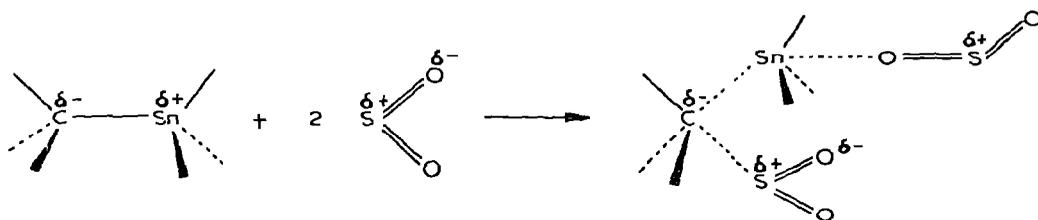


Der Zusatz von basischen Katalysatoren [30] bzw. die Verwendung polarer Lösungsmittel [12] bewirken den gleichen Effekt: Die Elektronendichte der Sn-C-Bindung wird durch die Koordination der Lewis-Base an das Metall erhöht

und erleichtert die Einschlebung. So ermöglicht z.B. der Zusatz von 2.2'-Bipyridin (bipy) schon unter milden Bedingungen eine Diinsertion in $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ [30] (s. Teil I, 8).

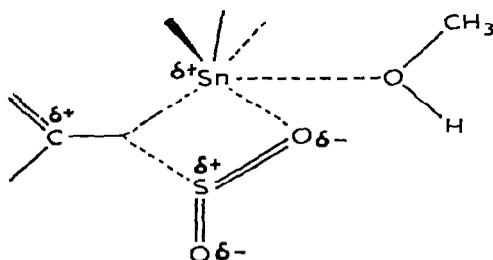


Diese Argumente zeigen eindeutig, dass der nucleophilen Koordination des Sauerstoffs bei der SO_2 -Einschiebung in Organozinn-Verbindungen keine Bedeutung für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zukommt. Daraus folgt, dass die Reaktion über einen offenen Übergangszustand verläuft (reiner $\text{S}_{\text{E}}2$ -Mechanismus). Da die Insertion durch polare Solvenzien begünstigt wird, ist anzunehmen, dass die Koordination der Solvenz-Moleküle an das Metall die Aktivierungsenergie verringert:



Ähnliche Übergangszustände werden von Gielen und Nasielski [55] für die Halogenierung von Tetraalkylstannanen diskutiert.

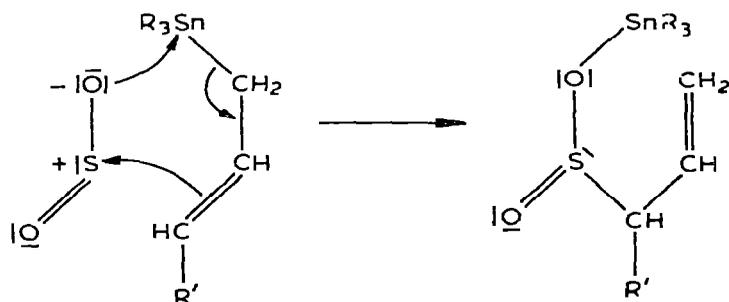
Fong und Kitching [12] haben die Kinetik der SO_2 -Insertion an einer Reihe von Trimethyl-arylstannanen (vgl. Abschn. 1) untersucht. Die Reaktion ist in Methanol zweiter Ordnung und zeigt einen positiven Salz- und Solvenzeffekt. Die Autoren bevorzugen einen geschlossenen Übergangszustand ($\text{S}_{\text{E}}\text{i}$), der aber genügend polar ist, um solche Fremdeinflüsse zu ermöglichen. Sie nehmen an, dass das π -Elektronensystem des aromatischen Restes nur eine geringe Störung erfährt, das α -C-Atom also im wesentlichen sp^2 -hybridisiert vorliegt:



Die Verteilung der Partialladungen ist in dieser Darstellung allerdings nicht ganz klar, vermutlich soll am α -C-Atom eine negative Ladung lokalisiert sein.

Beide Typen, der offene ($S_E 2$) und der modifizierte, geschlossene Übergangszustand ($S_E i$), stellen also nichts anderes als verschiedene idealisierte Beschreibungen des gleichen Sachverhalts dar. Der reale Übergangszustand wird je nach den vorgegebenen Parametern mehr in die eine oder andere Richtung tendieren (vgl. z.B. das Verhalten von Benzylzinn-Verbindungen [13]). Da kinetische Messungen in flüssigem SO_2 noch ausstehen, lässt sich zur Zeit die Frage nicht beantworten, ob ein wesentlicher mechanistischer Unterschied bei der Verwendung von reinem SO_2 oder einem organischen Lösungsmittel als Reaktionsmedium besteht.

Die SO_2 -Insertion in Organozinn-Verbindungen mit allylischen und mehrfach ungesättigten Resten verläuft dagegen nach einem anderen Mechanismus, der mit einer Umlagerung verbunden ist [28]. Der Übergangszustand ist hier mit Sicherheit cyclisch; man spricht von einem $S_E i'$ -Mechanismus. Im Unterschied zur normalen Insertion erfolgt hier der Angriff des SO_2 nicht am α -C-Atom, sondern an der Doppelbindung. Grundsätzlich sind beide Reaktionswege möglich bei Organozinn-Verbindungen und SO_2 wurde aber bisher ausschliesslich $S_E i'$ beobachtet, wie nachstehend am Beispiel einer substituierten Allylgruppe gezeigt wird:

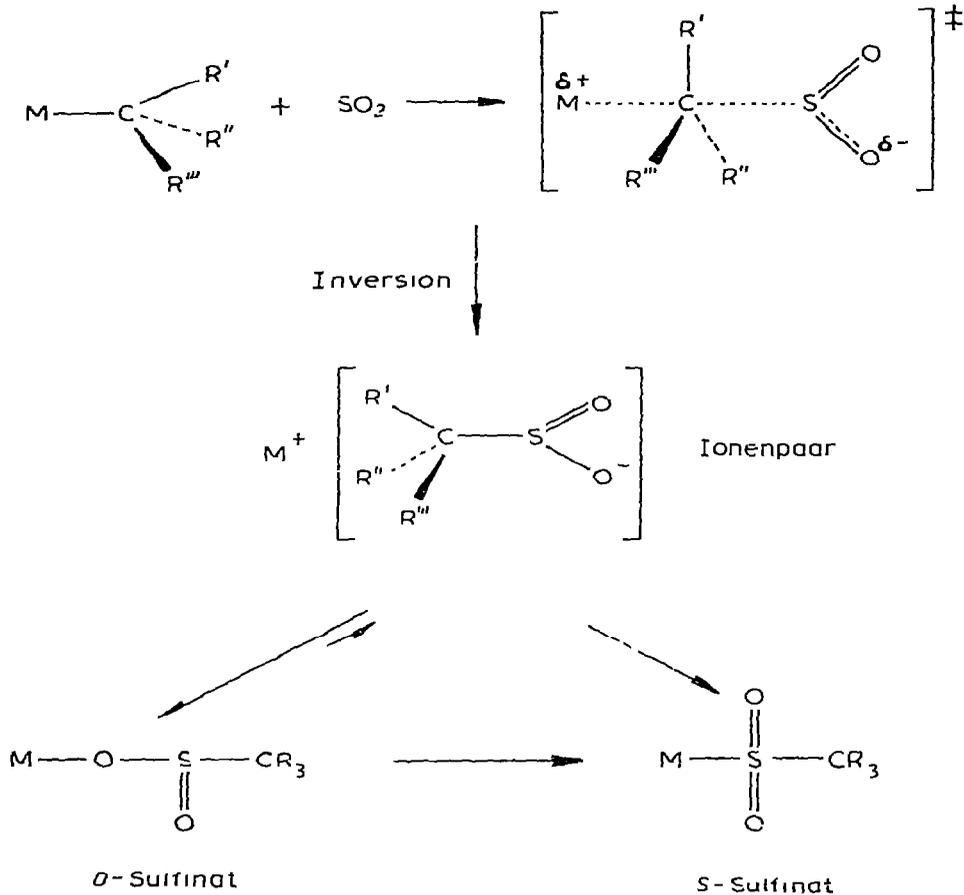


Alle derartigen Reaktionen verlaufen über einen cyclischen, sechsgliedrigen Übergangszustand, der eine niedrige Aktivierungsenergie besitzt. Solche Reaktionen sind stark begünstigt, wie aus einer Vielzahl von Beispielen in der organischen Chemie hervorgeht. Der Angriff an der Doppelbindung wird ausserdem durch die bereits diskutierten Mesomerie- [24] und Hyperkonjugationsmöglichkeiten [46] erleichtert. Damit findet die um mehrere Zehnerpotenzen grössere Geschwindigkeit der SO_2 -Einschiebung in solchen Systemen ihre natürliche Erklärung.

(4) Vergleich mit der SO_2 -Einschiebung in metallorganische Verbindungen niedriger Oxidationsstufe

Die SO_2 -Einschiebung in Übergangsmetall-Verbindungen wurde überwiegend im Arbeitskreis von Wojcicki [5, 10] an substituierten Metallcarbonylen des Typs $\pi-C_5H_5M(CO)_n R$ ($M = Fe, Cr, Mo, W$) und $RM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$) untersucht. Aus der Sicht der Reaktionsprodukte besteht der wesentliche Unterschied zwischen Haupt- und Nebengruppen-Verbindungen darin, dass im ersten Fall ausschliesslich *O*-Sulfinate, im zweiten aber *S*-Sulfinate entstehen. Wie neuere Untersuchungen [8] eindeutig ergaben, bildet sich aber auch bei den Übergangsmetallen zunächst das *O*-Sulfinat, das sich im zweiten Reaktions-

schritt in das thermodynamisch stabilere *S*-Isomere umlagert. Ebenso scheint der primäre Reaktionsschritt anders zu verlaufen: Messungen an einigen optisch aktiven Derivaten [11] zeigen nämlich Inversion und damit einen S_E -2-Mechanismus mit rückwärtigem Angriff des SO_2 -Moleküls an [56]:

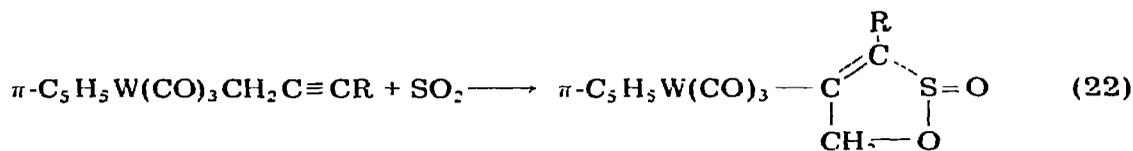


Das primäre Ionenpaar konnte allerdings bisher nicht nachgewiesen werden.

Ein weiterer gradueller Unterschied besteht darin, dass Allyl- und andere Umlagerungen nicht mehr ausschliesslich auftreten, sondern S_E - und S_E' -Mechanismus nebeneinander vorkommen [10, 57]. Welcher überwiegt, hängt von den Substituenten am Metall und dem Organorest R' an der Mehrfachbindung ab. Methylgruppen begünstigen die Umlagerung, Phenylgruppen erschweren sie. Ausserdem beobachtet man Abhängigkeit von Temperatur und sterischen Effekten. Allerdings ist bei der Interpretierung Vorsicht geboten, da sich das Insertions-Produkt unter Umständen spontan isomerisieren kann und so eine fehlende Umlagerung vortäuscht [28]. Das unterschiedliche Verhalten der Haupt- und Nebengruppenmetalle ist möglicherweise auf die höhere Elektronendichte der $M-C-\sigma$ -Bindung bei Metallen niedriger Oxidationsstufe zurückzuführen.

Eine weitere Reaktionsvariante wurde bei Alkynyl-wolframderivaten des Typs $\pi-C_5H_5W(CO)_3CH_2C\equiv CR$ ($R = CH_3, C_6H_5$) beobachtet. Es bildet sich

weder das reguläre Alkylsulfinat noch das umgelagerte Allenderivat, sondern ein metallfreier Sultinring [58]:



(R = CH₃, C₆H₅)

Der Angriff erfolgt offenbar an der C≡C-Dreifachbindung.

Da sich die Reaktivitätsfolge der Organoreste bei der SO₂-Insertion in organischen Lösungsmitteln wie Isopropanol und Chloroform von derjenigen in flüssigem Schwefeldioxid unterscheidet [5], wofür noch keine Erklärung gegeben wurde, sollen die folgenden Betrachtungen auf Umsetzungen in reinem SO₂ beschränkt bleiben. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der SO₂-Einschiebung in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeR}$ im allgemeinen gut mit den Taft-Konstanten korrelieren [10, 56, 59]. Die grössten Abweichungen findet man erwartungsgemäss für R = t-Butyl und Neopentyl wegen der sterischen Hinderung.

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit dem Verhalten gemischter Tetraorganostannane, R₃SnR', so fällt in erster Linie die geringe Reaktivität der Eisen-Aryl-Bindung auf. Es findet also eine Inversion der Reaktionsgeschwindigkeiten der Metall-Alkyl- und Metall-Aryl-Bindung statt. Zur Erklärung dieses Phänomens bieten sich zwei Möglichkeiten an: (a) Doppelbindungsanteile der M-Aryl-Bindung und (b) Reiner Einfluss des R_nM-Restes.

(a) Obwohl einige Autoren [60] auf Grund von Dipolmomentmessungen Doppelbindungsanteile der Sn-C-Bindung in aryl- und olefin-substituierten Organozinn-Verbindungen postulieren, haben sich dafür keine weiteren Beweise gefunden. Nach MO-Berechnungen [45] sind solche *dπ-pπ*-Wechselwirkungen wegen der energetisch hochliegenden 5*d*-Orbitale des Zinns unwahrscheinlich.

TABELLE 5

RELATIVE REAKTIONSGESCHWINDIGKEITEN (BEZOGEN AUF R = C₆H₅) DER SO₂-INSERTION IN EINIGE SUBSTITUIERTE EISENKOMPLEXE DES TYPUS $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeR}$ IN FLÜSSIGEM SO₂ BEI -40° [5, 10, 56]

R	<i>k</i> _{rel}	
CH ₂ CH=CHCH ₃	sehr hoch	+ 0.13
CH ₂ Si(CH ₃) ₃	sehr hoch	- 0.26
CH(CH ₃) ₂	sehr hoch	- 0.19
C ₂ H ₅	1600	- 0.10
CH ₃	1400	0.00
<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	720	
<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	150	
CH ₂ C ₆ H ₅	80	+ 0.22
<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	33	
CH ₂ OCH ₃	4	+ 0.60
<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	1	
C ₆ H ₅	1	+ 0.60
CH ₂ C(CH ₃) ₃	niedrig	- 0.16
C(CH ₃) ₃	sehr niedrig	- 0.30
CH ₂ CN	keine Reaktion	+ 1.30

Bei Metallen in niedrigen Oxidationsstufen ist dagegen das Auftreten solcher Mehrfachbindungen nicht ungewöhnlich [61]. In Übereinstimmung mit Wojcicki [5] könnte also die auffallend geringe Reaktivität ungesättigter Rest in Carbonylderivaten auf M—C- π -Bindungsanteile zurückgeführt werden.

(b) Wenn auch ein derartiger Mehrfachbindungseffekt nicht auszuschliessen ist, scheint doch der signifikante Unterschied im Reaktionsverhalten auf den Einfluss der Restgruppe zurückzuführen zu sein. Die ausserordentlich grosse Abhängigkeit der Insertionsgeschwindigkeit in die Sn—R'-Bindung von der R₃Sn-Gruppe spricht deutlich dafür. Da bei den Übergangsmetall-Verbindungen in Tabelle 5 der unreaktive Rest konstant bleibt, ändert sich natürlich auch dessen Einfluss nicht. Dies wird aber sofort anders, wenn man das CO durch stärkere Donoren, z.B. Trialkylphosphine, ersetzt oder die Protonen im Cyclooctadienylring durch Methyl substituiert. In beiden Fällen beobachtet man eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit [10, 62], so dass also insgesamt dieser Interpretation der Vorzug zu geben ist.

Ausblick

Wenn auch die SO₂-Einschiebung in Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Verbindungen in vieler Hinsicht unter einem gemeinsamen Aspekt gesehen werden kann, so scheint doch beim jetzigen Stand der Kenntnisse der entscheidende Reaktionsschritt in beiden Fällen unterschiedlicher Natur zu sein. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sprechen bei den Derivaten der Hauptgruppenmetalle für einen frontalen, bei den Übergangsmetallen aber für einen rückwärtigen Angriff des Elektrophils. Zu einer definitiven Aussage können nur intensive Untersuchungen an optisch aktiven Verbindungen führen, die naturgemäss mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden sind.

Dank

Herrn Prof. Dr. Lindner danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit. Für die finanzielle Förderung gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- 1 J.D. Koola und U. Kunze, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 325
- 2 J.P. Bibler und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 5051; **88** (1966) 4862.
- 3 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 315; *Angew. Chem. Intern. Edit.*, **10** (1971) 315
- 4 W. Kitching und C.W. Fong, *Organometal. Chem. Rev. A*, **5** (1970) 281.
- 5 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, **12** (1974), im Druck.
- 6 G.B. Deacon und P.W. Felder, *Aust. J. Chem.*, **22** (1969) 549.
- 7 E. Lindner und I.P. Lorenz, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 1032.
- 8 S.E. Jacobson, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, *Chem. Commun.*, (1971) 1526.
- 9 J.J. Alexander und A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta*, **5** (1971) 655.
- 10 A. Wojcicki, *Accounts Chem. Res.*, **4** (1971) 344.
- 11 G.M. Whitesides und D.J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1529.
- 12 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, **59** (1973) 213.
- 13 C.J. Moore und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, **59** (1973) 225.
- 14 U. Kunze, E. Lindner und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) 267.
- 15 R. Gehus, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **349** (1966) 22.
- 16 F. Huber und F.J. Padberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **351** (1967) 1.

- 17 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, **21** (1970) 365.
- 18 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, W. Kitching, C.W. Fong und W.H. Atwell, *J. Organometal. Chem.*, **34** (1972) 17.
- 19 J. Dubac und P. Mazerolles, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **267** (1968) 411.
- 20 K. Schardt, Dissertation, Univ. Tübingen, 1974.
- 21 U. Kunze, E. Lindner und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, **38** (1972) 51.
- 22 U. Kunze, E. Lindner und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, **40** (1972) 327.
- 23 U. Kunze, E. Lindner und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, **57** (1973) 319.
- 24 K. Kawakami und H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, **34** (1969) 1502.
- 25 J.D. Koola, Dissertation, Univ. Tübingen, 1973.
- 26 U. Kunze und J.D. Koola, *Z. Naturforsch., B*, **26** (1974) 335.
- 27 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem. Chem.*, **22** (1970) 95.
- 28 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, **22** (1970) 107.
- 29 U. Kunze und J.D. Koola, *Z. Naturforsch., B*, in Vorbereitung.
- 30 E. Lindner und D.W.R. Frembs, *J. Organometal. Chem.*, **34** (1972) C12, 49 (1973) 425.
- 31 D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79** (1957) 2133.
- 32 E.S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, 1962, S. 271.
- 33 R.W. Taft, Jr., in M.S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956.
- 34 H.C. Brown und Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 4979.
- 35 F.A. Cotton und J.A. McCleverty, *J. Organometal. Chem.*, **4** (1965) 490
- 36 H.D. Kaesz, J.R. Phillips und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 6228
- 37 R.D. Chambers und T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4782.
- 38 H.C. Clark und C.J. Willis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 1888.
- 39 J.B. Willard und F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 389.
- 40 H.C. Clark und J.H. Tsai, *J. Organometal. Chem.*, **7** (1967) 515.
- 41 M. Cordev-Hayes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** (1964) 2306.
- 42 H.D. Kaesz, S.L. Stafford und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 6232.
- 43 B. Powell und J.J. Lagowski, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1392.
- 44 H.H. Huang, K.M. Hui und K.K. Chiu, *J. Organometal. Chem.*, **11** (1968) 515.
- 45 C.G. Pitt, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 49.
- 46 A. Schweig, U. Weidner und G. Manuel, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) 145; **67** (1974) C4.
- 47 I.P. Beletskaya, K.P. Butin und O.A. Reutov, *Organometal. Chem. Rev. A*, **7** (1971) 51.
- 48 M.H. Abraham und J.A. Hill, *J. Organometal. Chem.*, **7** (1967) 11.
- 49 F.R. Jensen und B. Rickborn, *Electrophilic Substitution of Organomercurials*, McGraw-Hill, New York, 1968, S. 42.
- 50 R.E. Dessy, G.F. Reynolds und J.Y. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 2683.
- 51 C.G. Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69** (1947) 3206.
- 52 H. Minato, J.C. Ware und T.G. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3024.
- 53 U. Kunze, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1970.
- 54 H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, **15** (1968) 77.
- 55 M. Gielen und J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **71** (1962) 32; **71** (1962) 601; M. Gielen, J. Nasielski, J.E. Dubois und P. Fresnet, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **73** (1964) 293.
- 56 S.E. Jacobson und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 6962.
- 57 F.A. Hartman und A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta*, **2** (1968) 289.
- 58 J.O. Kroll und A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, **66** (1974) 95.
- 59 S.E. Jacobson und A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 2535.
- 60 H.H. Huang und K.M. Hui, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 284; **6** (1966) 504.
- 61 G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell und K. Wade, *Principles of Organometallic Chemistry*, Methuen & Co. Ltd., London, 1968, S. 183.
- 62 M. Graziani und A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta*, **4** (1970) 347.
- 63 L. Sechser, Dissertation Univ. Würzburg, 1967.
- 64 M. Gielen, P. Baekelmans und J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, **34** (1972) 329.