

ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974

Heft 21

Seite 751–788

Rezepte und Zutaten für kontrollierte CC-Verknüpfungen mit Organometall-Reagentien

Von Manfred Schlosser^[*]

Neue synthetische
Methoden (5)

Ausgehend von einer allgemeinen Erörterung der Vorzüge und Mängel bekannter Verfahren zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen werden zwei neue Spielarten im besonderen betrachtet: die kupfer-katalysierte Alkylierung von Grignard-Reagentien und Reaktionen mit Allylkalium-Verbindungen. Beide Methoden eröffnen einen vorteilhaften Zugang zu gesättigten, ungesättigten sowie mit funktionellen Gruppen substituierten Kohlenwasserstoffen und ermöglichen darüber hinaus sehr leistungsfähige und hochgradig regio- und stereoselektive Olefinsynthesen.

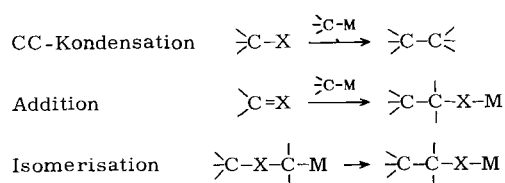
1. Einleitung

„The synthesis of most organic molecules can be broken down into the problem of preparing the carbon framework and that of the introduction, modification and (or) removal of various functional groups“^[1]. Machen wir uns diese Betrachtungsweise zu eigen, so erweist sich dabei im allgemeinen die Schaffung des Kohlenstoff-Gerüsts als der anspruchsvollere Teil der Aufgabe. Glücklicherweise gebieten wir zu ihrer Bewältigung über ein reichhaltiges Repertoire verschiedenartiger Methoden. Freilich sind die wenigsten komplikationslos und universell anwendbar. Es wird auf lange Sicht ein Prüfstein für Synthetiker bleiben, neue Verfahren zu entwickeln oder bekannte zu verbessern und ihren Anwendungsbereich auszuweiten.

2. Möglichkeiten zur CC-Verknüpfung mit Organometall-Reagentien

Die Organometall-Chemie wird bei diesem Ausbau, wie schon in der Vergangenheit, eine herausragende Rolle spielen. Welcher Art ist ihr Beitrag, welche ureigenen Vorzüge vermag sie beizusteuern? Betrachten wir zunächst einmal die verschie-

denen, in Frage kommenden Reaktionstypen. Bei grober Unterteilung gehören sie einer von drei Gruppen an^[2, 3]:



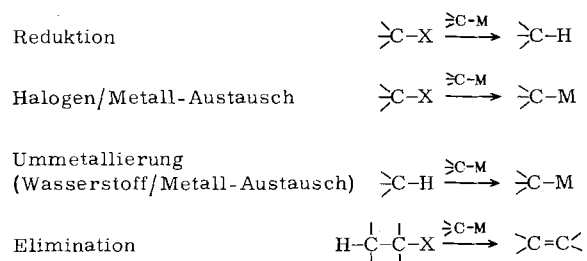
Umlagerungen bieten eine feine und erst ungenügend ausgebeutete Gelegenheit, zwei Kohlenstoffatome zusammenzufügen. Zahlreiche Synthesen cyclischer^[4, 5] sowie offenkettiger^[6] Verbindungen haben sich dieses Prinzips bedient.

Kaum noch überschaubar ist die Fülle der Beispiele von *Anlagerungen* carbanionischer Spezies an Aldehyde, Ketone und Kohlendioxid. Im allgemeinen handelt es sich um völlig problemlose Umsetzungen; lediglich bei massiver sterischer Abschirmung der Carbonylgruppe kann es zu Ausweichreaktionen, vor allem zu hydrierender Reduktion der CO-Doppelbindung, kommen. Kohlenmonoxid vereinigt sich hingegen mit Organo(erd)alkalimetall-Verbindungen nur zögernd und uneinheitlich^[2]; seine Fixierung an Alkinen, Alkenen oder Allylhalogeniden läßt sich jedoch gut mit Übergangsmetallkomplexen bewerkstelligen^[7]. Das populärste und vielseitigste Verfahren zum gezielten Aufbau von CC-Doppelbindungen, die Wittig-Reaktion^[8, 9], gehört ebenfalls in die Klasse dieser Carbyonyl-Additionen.

[*] Prof. Dr. M. Schlosser
Institut de Chimie Organique de l'Université
CH-1005 Lausanne, Rue de la Barre 2 (Schweiz)

Seltener sind glatt verlaufende Organometall-Additionen an CC-Doppel- und -Dreifachbindungen. Für eine erfreuliche Ausnahme sorgen die zuverlässig ablaufenden, präparativ ungemein nützlichen, kupfer-katalysierten Anlagerungen von Organomagnesium-Verbindungen an die Vinylog-Stellung eines α,β -ungesättigten Ketons oder Esters („1,4-Additionen“; vgl. ^[21]). Ansonsten aber werden sie zu leicht von Konkurrenzreaktionen (etwa Ummetallierungen) überrundet oder sie wiederholen sich selbst in ununterbrochener Folge, d.h. sie münden in eine Polymerisation ein. Oft lassen sich jedoch solche Störungen vermeiden, wenn man das Organometall *in situ*, nämlich basekatalytisch aus einem geeigneten Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Olefins, erzeugt^[10].

Die Unsicherheit nimmt noch zu, wenn wir uns der vielgestaltigen Gruppe CC-verknüpfender *Kondensationsreaktionen* zuwenden. Sie sollten, dem Muster einer nucleophilen Substitution folgend, eigentlich ohne weiteres bei Einwirkung eines Organometall-Reagens auf ein Alkylhalogenid (oder Alkyl-*p*-toluolsulfonat) ablaufen können. Indessen droht das Reaktionsgeschehen hier notorisch in andere Richtungen zu entgleisen. In einem Radikalprozeß mag das Halogen verloren und durch Wasserstoffersetzt werden; oder es findet ein Platzwechsel zwischen dem Halogen und dem Metall des Reaktionspartners statt; sofern nicht das Organometall einen Wasserstoff/Metall-Austausch vorzieht und eine acide CH-Bindung des elektrophilen Substrates metalliert; schließlich können Wasserstoff und Halogen gleichzeitig durch β -Elimination abgespalten werden^[2, 31].

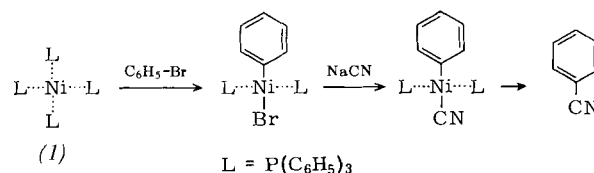


Es wäre verfehlt, die angestrebte Kondensationsreaktion durch Wahl eines möglichst aggressiven Reagens erzwingen zu wollen. Wenn schon mit Grignard-Verbindungen die Nebenreaktionen überhandnehmen, machen Lithium- oder gar Kalium-Derivate die Situation nur noch schlimmer. Denn jede Steigerung des Carbanion-Charakters einer Organometall-Spezies – sei sie durch ein elektropositiveres Metall oder sei sie durch ein besser solvatisierendes Lösungsmittel verursacht – fördert den Wasserstoff/Metall-Austausch auf Kosten der übrigen möglichen Umsetzungen^[3]. Folglich braucht man Organometalle mit hoher Nucleophilie, aber geringer Basizität. Dies läßt sich auf zweierlei Weise verwirklichen: entweder mit Verbindungen von Übergangselementen oder mit mesomeriestabilisierten Alkalimetall-Derivaten. Typische Ausschnitte aus dem einen und dem anderen Methodenbereich führen die beiden folgenden Kapitel vor Augen.

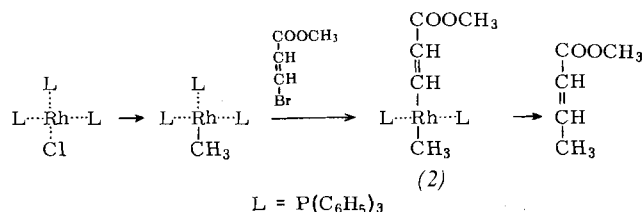
3. Organokupfer-Reagentien

Verbindungen von Nebengruppenelementen wie beispielsweise der Ni^0 -Komplex (1)^[11] ähneln in mancher Hinsicht den Carbenen oder, genauer, Carben-Vorstufen. Da sich die

schwach gebundenen Liganden leicht abstreifen lassen, kommt dem Zentralatom ausgeprägt elektrophiles Verhalten zu. Andererseits verfügt es auch über nicht beanspruchte, freie Elektronenpaare in einer Außenschale^[7]. Wie Carbene vermögen sie deshalb zugleich Elektronendonoren- wie auch Elektronenakzeptor-Wirkung zu entfalten, etwa indem sie sich in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung einschieben. Tritt nun auch noch eine nucleophile C-Komponente an das Metall heran, so kann der instabile Zwischenkomplex rasch zerfallen^[12]. Ohne den Kontakt zum Metall aufzugeben, gleiten dabei die von den beiden Kohlenstoffatomen zum Zentralatom weisenden Valenzen aufeinander zu, solange, bis die neue CC-Bindung fertig ausgebildet ist. So gelingt es, die Konstitution^[13] und Konfiguration^[14] der Kondensationspartner hochgradig zu bewahren.

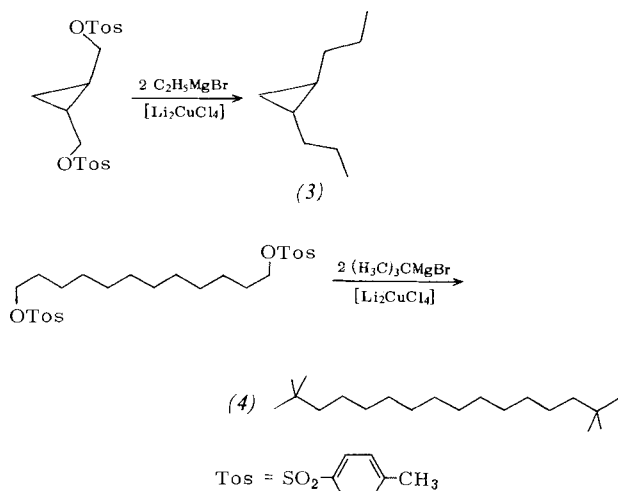


In den meisten derartigen Reaktionsfolgen wird aber zuerst die nucleophile Komponente am Übergangsmetall (z. B. Rhodium^[15]) fixiert und der elektrophile Partner später zur Einwirkung gebracht. Diese Umkehrbarkeit der Reihenfolge mag als Hinweis gelten für das kurzzeitige Auftreten nicht faßbarer Metallkomplexe (z. B. (2)) mit zwei oder mehr organischen Liganden.

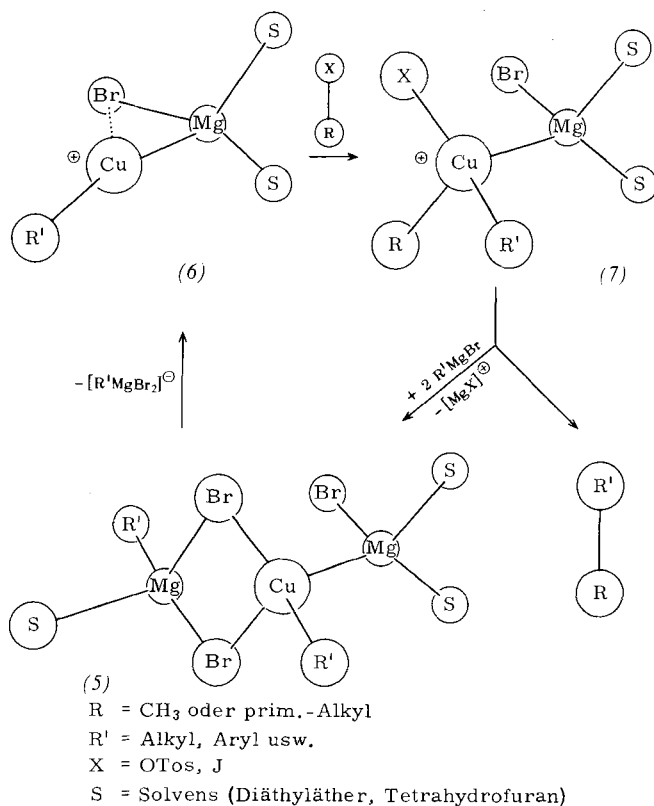


Die organische Synthese bedient sich besonders gerne der Koordinationsfähigkeiten des Kupfers^[16]. Wichtige Anwendungsbereiche sind die Aryl-Aryl(Alkenyl, Alkynyl, Cyanid)-Verknüpfung (Ullmann-Reaktion^[17]), der oxidative Alkenyl-Alkenyl-Zusammenschluß^[18–20], die Vinyloganlagerung von Grignard-Verbindungen an α,β -ungesättigte Ketone^[21, 22] sowie die Alkyl-Alkyl(Alkenyl)-Vereinigung mit Lithium-organocupraten^[23]. Die letzte Gruppe von CC-Verknüpfungen erfuhr eine wesentliche Vereinfachung durch die Entdeckung, daß Grignard-Reagentien in Gegenwart katalytischer Mengen eines Kupfersalzes die Lithium-diorganocuprate (oder Lithium-halogenoorganocuprate^[16] oder Lithium-alkoxyorganocuprate^[24]) zu ersetzen imstande sind^[20]. Eine spätere Abwandlung – „Erbrüten“ des Kupfer-Katalysators und Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonaten statt Alkyljodiden – hat das Verfahren weiter verbessert und ergibt vorzügliche Ausbeuten auch bei doppelseitiger Umsetzung (Beispiele (3) und (4); 79% bzw. 99%)^[25].

[*] Mit einiger Großzügigkeit betrachtet, ragen die – mit nicht-bindenden Elektronen besetzten – 3d-Orbitale eines Ni^0 -Komplexes in ebenso periphere Außenbezirke wie seine (4s4p³)-Hybridorbitale, welche die Wechselwirkung mit den Liganden besorgen. Dies folgt aus der größeren Exzentrizität von d-Orbitalen und wird durch ihre Einbeziehung in Mesomericooperationen („back donation“) bestätigt. Ligandverlust, der hypovalente Komplexe – etwa L_2Ni^0 – zurücklassen kann, macht die d-Elektronen noch leichter verfügbar.

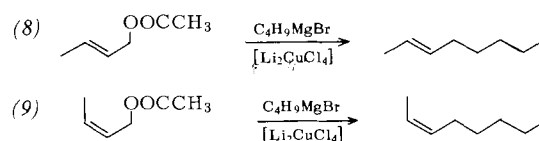


Es wird angenommen, das Kupfer trete mit der Oxidationsstufe +1 in ein Mischassoziat (5) ein. Daraus könnte sich dann eine reaktive Spezies (6) mit formal zweibindigem Kupfer ablösen und zwischen Kohlenstoff und Heteroelement des elektrophilen Reaktionspartners (Alkyljodid oder -*p*-toluolsulfonat) einschieben. Der Zwischenkomplex (7) kollabiert nun, wobei ein Kohlenwasserstoff freigesetzt und das Mischassoziat (5) regeneriert wird.



Dieser Mechanismus^[25, 26] vermag zu erklären, weshalb die kupfer-katalysierte CC-Verknüpfung mit sekundären und insbesondere tertiären Halogeniden oder *p*-Toluolsulfonaten RX versagt. Der Einschubschritt wird durch sterische Hinderung erschwert oder ganz unterdrückt. Andererseits dürften die *p*-Toluolsulfonate deshalb den Jodiden überlegen sein, weil sie das Kupferatom chelatierend einhüllen und auf diese Weise die Insertion erleichtern können. In der Tat unterziehen

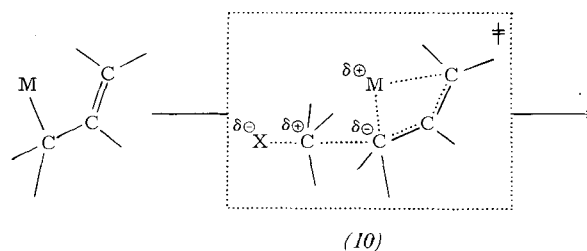
sich sogar Acetoxy-Gruppen, sofern „beweglich“ in Allyl-Stellung gebunden, der kupfer-katalysierten Verdrängungsreaktion, offenbar weil sie ebenfalls zur Chelatisierung befähigt sind. Die im Substrat vorgegebene Konstitution und Konfiguration bleibt beim Einbau in das neue Olefin vollständig gewahrt, wenn ein primäres Allylacetat umgesetzt wird (z. B. (8) oder (9); 88% bzw. 50%)^[25].



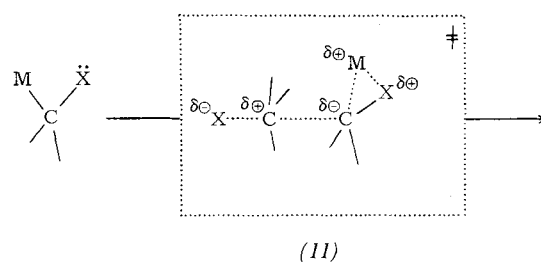
Sekundäre und tertiäre Allylacetate verhalten sich hingegen anders – wohl eine Folge größerer sterischer Hinderung. Ihre Reaktion mit Grignard-Reagentien bei Kupferkatalyse^[26] und ebenso mit Lithium-diorganocupraten^[27, 28] führt zu einer mit Doppelbindungsverschiebung einhergehenden Substitution in der Vinylog-Stellung.

4. Allylalkalimetall-Reagentien

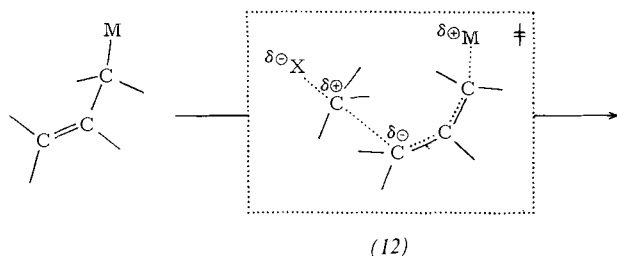
Sobald Übergangselemente im Spiele sind, verlagert sich die organometallische Reaktivität weitgehend an das Metall. Das Zentralatom dient als Matrice, an der die Reaktionspartner fixiert werden, die den Bindungsschluß anbahnt und anschließend eventuell auf einen neuen Reaktionszyklus wartet. Auch Alkali- und Erdalkalimetalle vermögen oftmals aktiv in das Reaktionsgeschehen einzugreifen und es individuell mitzusteuern^[3]. Gehören sie jedoch einem Derivat vom Allyl-, Propargyl- oder Benzyl-Typ an – kurz gesagt, besetzen sie eine mesomeriefähige Stellung –, so fällt ihnen häufig nur noch eine Statistenrolle zu. Denn das π -Bindungssystem kann, gleichsam als ein Hilfsreaktionszentrum wirkend, im Übergangszustand (10) das Metall engagieren, es „ablenken“ und dadurch dem anfänglich metalltragenden Kohlenstoff zu einer nahezu ungeschmälernten nucleophilen Reaktivität verhelfen.



Einer derartigen Freilegung des anionischen Reaktionszentrums dürften wohl auch metallierte Äther^[29] und Thioäther (Übergangszustand (11); insbesondere Thioacetale^[30–32]) so-



wie Ylide (innere Carbanion-Salze!) und Amide (freies Elektronenpaar!) ihre ungewöhnlich hohe Nucleophilie verdanken. Freilich steht Organometall-Verbindungen vom Allyl-, Propargyl- sowie Benzyl-Typ noch eine zweite Möglichkeit offen. Sie können mit dem vinylogenen Ende des ungesättigten Systems (γ -Position) den elektrophilen Partner angreifen und, während sich dort die neue CC-Bindung bildet, Elektronendichte fortlaufend, nach Maßgabe des „Verbrauchs“, aus der organometallischen Bindung nachbeziehen (Übergangszustand (12)).

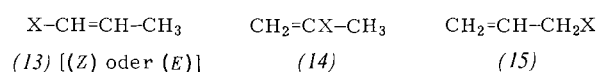


Es erscheint plausibel, wenn Allylmagnesium- und Allyllithium-Verbindungen den Vinylogangriff (S_E2' ; (12)) der Direktsubstitution (S_E2 ; (10)) vorziehen: Denn zum einen „verspüren“ kleine Metallatome wenig von der Gegenwart des π -Systems, solange sie sich noch in der Nähe ihres ursprünglichen Bindungsortes aufhalten, und zum anderen müßten sie bei der Direktsubstitution eine große Vorleistung erbringen, weil nämlich hier die Preisgabe der CM-Valenz der Neuknüpfung einer CC-Bindung erheblich vorausseilt (anders ausgedrückt: (10) ist „weniger konzertiert“ als (12)). Hingegen sollten Allylkalium-Verbindungen wegen ihres größeren und schwächer gebundenen Metallatoms eher zur Direktsubstitution neigen.

Erfreulicherweise gibt es leistungsfähige Methoden zur Darstellung von 2-Alken-1-yl-lithium- und -kalium-Verbindungen^[33, 34], so daß systematischen Untersuchungen nichts im Wege steht.

n-Butyllithium vermag in Gegenwart von Kalium-tert-butanolat bei -45°C Propen glatt zu metallieren. Das Reaktionsgemisch, eine blaßgelbe Suspension in Hexan, enthält neben Allylkalium (63%) noch Lithium-tert-butanolat, das jedoch in Benzol oder Toluol löslich ist und, wenn nötig, auf diese Weise entfernt werden kann. Außerdem läßt sich das Kalium gegen ein weniger elektropositives Metall austauschen^[34].

Wendet man sich aliphatisch, olefinisch oder heterofunktionell substituierten Abkömmlingen des Propens zu (vor allem Substraten des Typs (13)–(15)), so hat man sich mit neuen Problemen auseinanderzusetzen: Wo und wie rasch findet nun der Wasserstoff/Metall-Austausch statt, an welchem Ende des Allylsystems wird sich das so entstandene Organometall mit einem elektrophilen Reagens vereinigen und welche Konfiguration besitzen die daraus hervorgehenden Produkte?



4.1. Reaktivität

Wie zu erwarten, beschleunigen p- oder d-mesomeriefähige Substituenten X, die auf Carbanionen und ihre organometalli-

schen „Derivate“ stabilisierend wirken, den Wasserstoff/Metall-Austausch in der Allyl-Stellung. Umgekehrt setzen elektronenspendende Substituenten, etwa Alkylgruppen sowie LiO- oder LIS- und meist auch Alkoxygruppen, die Metallierungsgeschwindigkeit herab. Tabelle 1 bietet eine übersichtliche Zusammenfassung dieser Befunde.

Tabelle 1. Metallierungstendenz der Substrate (13)–(15) in Abhängigkeit von der Art des Substituenten X [a].

X	(13)	(14)	(15)
CH ₃ [b]	–	–	–
CH=CH ₂ [c]	[d]	[d]	++
OR	–	[e]	±
OLi	[f]	[f]	–
SR	[e]	[e]	++
SLi	[e]	[e]	±

[a] Es bedeutet: Metallierung im Vergleich zu Propen

++ viel schneller

+ schneller

± unverändert

– langsamer

– – viel langsamer.

[b] Oder andere Alkylgruppe.

[c] Oder C₆H₅.

[d] Nicht beobachtbar, da rasche Polymerisation.

[e] Noch nicht geprüft.

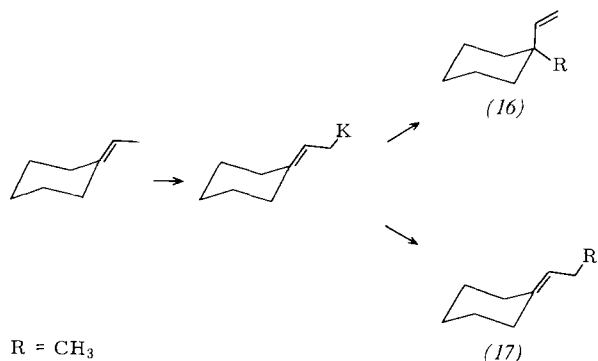
[f] Die Substrate sind Enolate; Versuche noch nicht abgeschlossen.

4.2. Regioselektivität

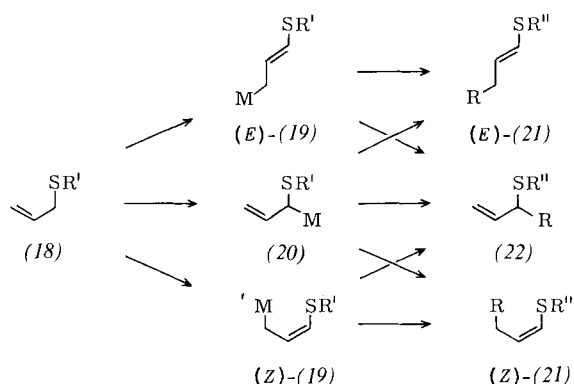
Erfahrungsgemäß bevorzugt das Metall als Bindungsart primäre Kohlenstoffatome gegenüber sekundären oder gar tertiären. Trotzdem kann bei der Einwirkung eines elektrophilen Reaktionspartners ein stärker verzweigtes Produkt entstehen, weil – wie bereits angekündigt – der Angriff in Vinylog-Stellung, von einer Doppelbindungsverschiebung begleitet, vielfach leichter abläuft. Während Grignard-Reagentien meist überwiegend oder ausschließlich diese Vinylog-, d. h. γ -Substitution (S_E2') eingehen, richten sich Organokalium-Verbindungen nach dem Lösungsmittel: in unpolarem Medium (Petroläther) bildet sich ziemlich viel von dem verzweigten Produkt (z. B. (16); Anteil am Produktgemisch bis zu 20%), in Tetrahydrofuran oder noch basischeren Solventien (Tetraglyme, Hexamethylphosphorsäuretriamid) herrscht die Reaktion direkt an der organometallischen Bindung (S_E2 ; z. B. zu praktisch ausschließlich (17) führend) deutlich vor^{[35][*]}.

Oftmals läßt sich weniger eindeutig entscheiden, welches „Metallotrop“ im Gleichgewicht tautomerer Formen dominiert. So gestatten nur indirekte Hinweise die Vermutung, bei der Metallierung von Allyl-Schwefelverbindungen (18) (z. B. Allylphenylsulfid (18a)) entstünden vorwiegend Zwischenprodukte (20), in denen sich das Metall am heterosubstituierten Kohlenstoff befindet. (Ein bevorzugter Aufenthalt des Metalls am anderen Ende des Allylsystems – Metallotrope (Z)- und

[*] Je weniger raumerfüllende Alkylsubstituenten die Vinylog-Stellung sterisch abschirmen, umso leichter fällt es dem γ -Angriff, sich gegenüber dem Direkt-austausch des Metalls (an der α -Stellung) durchzusetzen. Bei unverzweigten Alkenylkalium-Verbindungen sind – jedenfalls in unpolaren Reaktionsmedien – die beiden Substitutionsmechanismen einander schon nahezu ebenbürtig (vgl. Abschnitt 4.3). Allylkalium selbst dürfte gar, wie sich extrapolierend abschätzen läßt, den elektrophilen Reaktionspartner in Petroläther ganz überwiegend (>85:15) am metallfreien Ende und somit unter Doppelbindungsverschiebung aufnehmen.



(E)-(19) –, die Alternativmöglichkeit, ist gegenwärtig jedoch nicht völlig auszuschließen.)



(a): $R = CH_3$; $R' = R'' = C_6H_5$; $M = K$

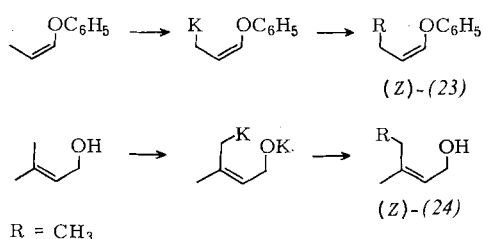
(b): $R = CH_2CH=CH_2$; $R' = Li$; $R'' = CH_2CH=CH_2$; $M = Li$

Wiederum gelingt es, durch Variation des Lösungsmittels das Verhältnis von γ - und α -substituierten Folgeprodukten (geradkettige bzw. verzweigte Derivate, (21a) bzw. (22a)) innerhalb weiter Grenzen zu beeinflussen^[36].

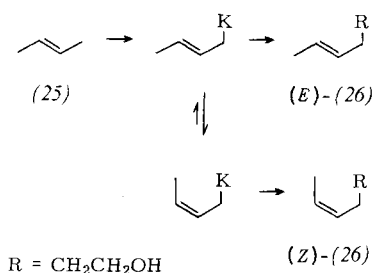
4.3. Stereoselektivität

Auch 2-Propen-1-thiolate (z. B. (18), $R' = Li$) lassen sich mit n-Butyllithium metallieren (ausnahmsweise ist diesmal Tetramethyläthylendiamin als „Aktivator“ dem Kalium-tert-butanolat überlegen). Obgleich bei der Einwirkung von Allylbromid auf die Organometall-Zwischenstufe erneut γ - und α -substituierte Produkte nebeneinander auftreten, so liegt doch der Thioenoläther-Anteil ((21b); 42%) nunmehr ausschließlich in der (Z)-Konfiguration vor^[36].

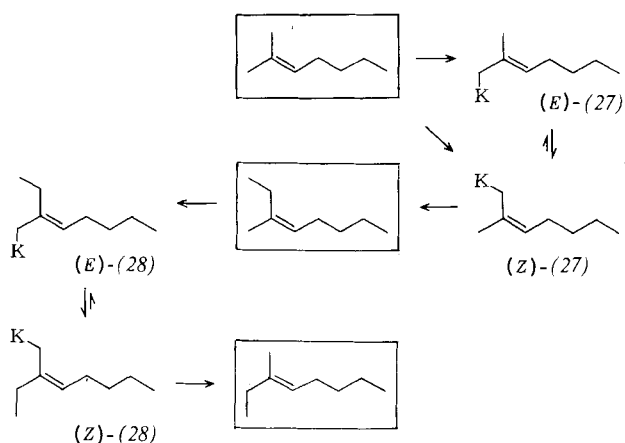
Ausgeprägte Vorlieben für eine bestimmte Konfiguration geben auch andere Substrate zu erkennen. So etwa lassen sich (Z)-1-Propenyl-phenyläther und 3-Methyl-2-buten-1-ol (Prenol) glatt in die isomerenreinen Homologen (Z)-(23) (84%) bzw. (Z)-(24) (7%); daneben viel K_2O -Abspaltung zu Isopren) überführen^[36].



Merkwürdigerweise folgen diesem „cis-Trend“ auch einfache Alkenylkalium-Verbindungen, denen jedwede funktionelle Gruppe fehlt. Freilich hängt es beträchtlich von den Umsetzungsbedingungen ab, ob und wie sich diese stereochemische Eigenart bemerkbar macht. Bei kurzer Reaktionsdauer gelingt es, die im Olefin vorgegebene Konfiguration auch nach Metallierung zu bewahren und „fortzupflanzen“. So kann man beispielsweise (E)-2-Buten (25) ohne weiteres zum (E)-4-Hexen-1-ol ((E)-(26); 50%) aufstocken^[37]. Während weniger Stunden wandelt sich jedoch das (E)-konfigurierte Butenylkalium praktisch vollständig in sein (Z)-Torsionsisomer um, von dem aus man bequem zu (Z)-(26) (78%) gelangt. Ein metalltragendes Kohlenstoffatom sucht also ganz offensichtlich die Nähe von Alkylgruppen, und diese wechseln darum – im Zuge von Metallotropie und Konformationsänderung – auf die Innenseite des Alkenyl-Systems über^[37].



Aufgrund solchen Verhaltens läßt sich aus 2-Methyl-2-hepten reines (Z)-3-Methyl-3-octen (45%) herstellen und dieses anschließend gänzlich in sein (E)-Isomer (60%) umwandeln; der Wasserstoff/Metall-Austausch führt von der Ausgangssubstanz zu einem Organometall-Isomerenmisch [(Z)- und (E)-(27)], das nach einer Weile ganz in die (Z)-Form übergeht. Der homologe Kohlenwasserstoff, der bei Einwirkung von Methyljodid erzeugt wird, ergibt bei neuerlicher Metallierung zunächst die Alkenylkalium-Verbindung (E)-(28), die sodann zu (Z)-(28) isomerisiert und bei der Protolyse das (E)-3-Methyl-3-octen freisetzt^[35, 37].



Die durch Gleichgewichtseinstellung erreichbare Stereoselektivität beträgt beide Male [(Z)-(27) \rightleftharpoons (E)-(27) und (Z)-(28) \rightleftharpoons (E)-(28)] ca. 1000:1.

Die Köche, die den Brei nicht verdorben haben, sind die Herren V. David, Dr. G. Fouquet, E. Hammer, Dr. J. Hartmann, Dr. R. Muthukrishnan und P. Schneider. Die Zutaten spendete haupt-

Eingegangen am 31. Juli 1974 [A 26]

- [1] R. E. Ireland: Organic Synthesis. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969, S. 3.
- [2] Übersicht: M. Schlosser, Angew. Chem. 76, 124, 287 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 287, 362 (1964); vgl. auch [3].
- [3] M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer-Verlag, Heidelberg 1973, S. 105ff.
- [4] G. Wittig, Angew. Chem. 66, 10 (1954).
- [5] V. Boekelheide u. R. A. Hollins, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3512 (1970).
- [6] V. Rautenstrauch, Chem. Commun. 1970, 4.
- [7] W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 582, 1 (1952); J. Falbe: Synthesen mit Kohlenmonoxyd. Springer-Verlag, Heidelberg 1967; G. P. Chiusoli u. L. Cassar, Angew. Chem. 79, 177 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 124 (1967); J. Tsuji, Accounts Chem. Res. 2, 144 (1969); G. P. Chiusoli, ibid. 6, 422 (1973).
- [8] G. Wittig, Angew. Chem. 68, 505 (1956); U. Schöllkopf, ibid. 71, 260 (1959).
- [9] M. Schlosser, Top. Stereochem. 5, 1 (1970).
- [10] H. Pines, Synthesis 1974, 309.
- [11] L. Cassar, J. Organometal. Chem. 54, C 57 (1973).
- [12] Vgl. Zerfall thermolabiler Polyarylmetallverbindungen: G. Wittig u. H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. 577, 39 (1952); G. Wittig u. G. Lehmann, Chem. Ber. 90, 875 (1957); G. Wittig u. G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 704, 91 (1967); G. Wittig u. K. D. Rümpler, ibid. 751, 1 (1971); G. Wittig, S. Fischer u. G. Reiff, ibid. 1973, 495.
- [13] G. Parker u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 56, 2819 (1973).
- [14] K. Tamao, M. Zembayashi, Y. Kiso u. M. Kumada, J. Organometal. Chem. 55, C 91 (1973).
- [15] M. F. Semmelhack u. L. Ryono, Tetrahedron Lett. 1973, 2967.
- [16] J. F. Normant, Synthesis 1972, 63.
- [17] P. E. Fanta, Chem. Rev. 64, 613 (1964).
- [18] G. M. Whitesides u. C. P. Casey, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4541 (1966); vgl. auch G. M. Whitesides, J. SanFilippo, C. P. Casey u. E. J. Panek, ibid. 89, 5302 (1967).
- [19] T. Kauffmann u. W. Salm, Angew. Chem. 79, 101 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).
- [20] M. Tamura u. J. Kochi, Synthesis 1971, 303.
- [21] M. S. Kharasch u. P. O. Tawney, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2308 (1941).
- [22] H. O. House, W. L. Respass u. G. M. Whitesides, J. Org. Chem. 31, 3128 (1966).
- [23] G. H. Posner, Org. React. 19, 1 (1972).
- [24] G. H. Posner u. C. E. Whitten, Tetrahedron Lett. 1973, 1815.
- [25] G. Fouquet u. M. Schlosser, Angew. Chem. 86, 50 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 82 (1974).
- [26] M. Schlosser, E. Hammer u. G. Fouquet, unveröffentlicht.
- [27] P. Rona, L. Tökes, J. Tremble u. P. Crabbé, Chem. Commun. 1969, 43.
- [28] R. J. Anderson, C. A. Henrick u. J. B. Siddall, J. Amer. Chem. Soc. 92, 735 (1970).
- [29] M. Schlosser, B. Schaub, B. Spahić u. G. Sleiter, Helv. Chim. Acta 56, 2166 (1973).
- [30] A. Fröling u. J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 81, 1009 (1962).
- [31] W. E. Truce u. F. E. Roberts, J. Org. Chem. 28, 961 (1963).
- [32] D. Seebach, Synthesis 1969, 17.
- [33] M. Schlosser, J. Organometal. Chem. 8, 9 (1967).
- [34] M. Schlosser u. J. Hartmann, Angew. Chem. 85, 544 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 439 (1973).
- [35] M. Schlosser, P. Schneider u. J. Hartmann, unveröffentlicht.
- [36] J. Hartmann, R. Muthukrishnan u. M. Schlosser, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [37] M. Schlosser, J. Hartmann u. V. David, Helv. Chim. Acta, im Druck.

Moderne Methoden zum Studium von Elektrodenvorgängen

Von Joachim Heitbaum und Wolf Vielstich^[*]

Die Erforschung von Elektrodenprozessen setzt die Anwendung von Untersuchungsmethoden voraus, die Aussagen über den Reaktionsmechanismus und die Reaktionsgeschwindigkeit, über Art und Stabilität von Zwischenprodukten sowie über Adsorptionsvorgänge an der Elektrode erlauben. Dabei genügt es heute nicht mehr, Strom-Spannungskurven oder Ladekurven zu messen. Zur Untersuchung der Elektrodenkinetik haben sich neben der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode vor allem die rotierende Scheibenelektrode sowie in geringerem Maße die Wechselstrompolarographie bewährt. Eine Identifizierung von Zwischenprodukten gelingt mit rotierenden Doppel­elektroden sowie mit der ESR-Spektroskopie oder der Massenspektrometrie. Adsorptionsvorgänge an Elektrodenoberflächen lassen sich mit optischen Methoden oder mit Radio-Tracer-Methoden untersuchen.

1. Einleitung

Beim Studium von Elektrodenprozessen sind es vor allem drei Phänomene, die den Wissenschaftler interessieren: Die Elektrodenkinetik (Reaktionsmechanismus und Reaktionsgeschwindigkeit eines elektrochemischen Prozesses), das Auftreten von Zwischenprodukten (Radikale, Radikationen) und die

Adsorption (der Ausgangssubstanz sowie von Zwischenprodukten) an der Elektrodenoberfläche.

Je nach Art des zu untersuchenden Effektes bieten sich verschiedene Meßmethoden an. Zum Studium der Elektrodenkinetik haben sich neben potentiostatischen und galvanostatischen Impulsverfahren vor allem die potentiostatische Dreieckspannungsmethode, die rotierende Scheibenelektrode und moderne polarographische Methoden (Wechselstrompolarographie) bewährt; Zwischenprodukte einer elektrochemischen Reaktion lassen sich mit der rotierenden Doppel­elektro-

[*] Dr. J. Heitbaum und Prof. Dr. W. Vielstich
Institut für Physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12