

- [48] R. Wagner, R. Garrett, *Eur. J. Biochem.* 97 (1979) 615.
 [49] P. R. Schimmel in P. R. Schimmel, D. Söll, J. N. Aberson: Transfer RNA: Structure Properties and Recognition, Cold Spring Harbor Lab. 1979, S. 297 ff.
 [50] J. Gordon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 58 (1967) 1574.
 [51] R. Linde, N. Q. Khanh, R. Lipecky, H. G. Gassen, *Eur. J. Biochem.* 93 (1979) 565.
 [52] P. B. Moore, K. Asano, *J. Mol. Biol.* 18 (1966) 21.
 [53] D. L. Miller, H. Weissbach, S. Pestka: Molecular Mechanisms of Protein Biosynthesis, Academic Press, New York 1977, S. 323 ff.
 [54] G. van Diejen, C. J. van der Laken, P. H. van Knippenberg, J. van Duin, *J. Mol. Biol.* 93 (1975) 351.
 [55] N. V. Belitsina, A. S. Spirin, *Eur. J. Biochem.* 94 (1979) 315.
 [56] P. C. Jelenc, C. G. Kurland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979) 3174.
 [57] J. J. Dunn, E. Buzash-Pollert, F. W. Studier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75 (1978) 2741.
 [58] J. F. Atkins, J. A. Steitz, C. W. Anderson, P. Model, *Cell* 18 (1979) 247.
 [59] G. van Diejen, P. H. van Knippenberg, J. van Duin, *Eur. J. Biochem.* 64 (1976) 511.
 [60] J. Shine, L. Dalgarno, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71 (1974) 1342.
 [61] G. F. E. Scherer, M. D. Walkinshaw, S. Arnott, D. J. Morré, *Nucleic Acids Res.* 8 (1980) 3895.
 [62] J. A. Steitz, D. A. Steege, *J. Mol. Biol.* 114 (1977) 545.
 [63] T. Tanaguchi, C. Weissmann, *Nature* 275 (1978) 770.
 [64] T. Tanaguchi, C. Weissmann, *J. Mol. Biol.* 118 (1978) 533.
 [65] M. C. Ganoza, A. R. Fraser, T. Neilson, *Biochemistry* 17 (1978) 2769.
 [66] M. Schmitt, U. Manderschied, A. Kyriatsoulis, U. Brinckmann, H. G. Gassen, *Eur. J. Biochem.* 109 (1980) 291.
 [67] F. Golini, R. E. Thach, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 47 (1972) 1314.
 [68] U. Manderschied, S. Bertram, H. G. Gassen, *FEBS Lett.* 90 (1978) 162.
 [69] J. A. Steitz in [11], S. 479 ff.
 [70] J. Rychlik, *Biochim. Biophys. Acta* 114 (1966) 425.
 [71] S. V. Kirillov, V. B. Odintsov, *Nucleic Acids Res.* 5 (1978) 1501.
 [72] L. Gorini, *Nature (London)* *New Biol.* 234 (1971) 261.
 [73] M. Eigen, *Naturwissenschaften* 58 (1971) 465.
 [74] O. C. Uhlenbeck, J. Baller, P. Doty, *Nature* 225 (1970) 508.
 [75] J. Eisinger, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 60 (1971) 169.
 [76] H. Grosjean, D. G. Söll, D. M. Crothers, *J. Mol. Biol.* 103 (1976) 499.
 [77] H. Grosjean, S. de Henau, D. M. Crothers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75 (1978) 610.
 [78] J. Ninio, *J. Mol. Biol.* 84 (1974) 297.
 [79] D. Labuda, D. Pörschke, *Biochemistry* 19 (1980) 3799.
 [80] V. A. Erdmann, B. Appel, M. Digweed, D. Kluwe, S. Lorenz, A. Lück, A. Schreiber, L. Schuster in S. Osawa, H. Ozeki, H. Uchida, T. Yura: Genetics and Evolution of RNA Polymerase, tRNA and Ribosomes, Elsevier/North-Holland, Amsterdam 1980, S. 553 ff.
 [81] K. Holschuh, J. Bonin, H. G. Gassen, *Biochemistry* 19 (1980) 5857.
 [82] N. Brot in H. Weissbach, S. Pestka: Molecular Mechanism of Protein Biosynthesis, Academic Press, New York 1977, S. 375 ff.
 [83] J. W. Bodley, F. J. Zieve, L. Lin, S. T. Zieve, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 5656.
 [84] P. Leder, *Adv. Protein Chem.* 27 (1973) 213.
 [85] A. J. M. Matzke, A. Barta, E. Küchler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77 (1980) 5110.
 [86] a) D. L. Riddle, J. Carbon, *Nature (London)*, *New Biol.* 242 (1973) 230;
 b) K. Holschuh, D. Riesner, H. G. Gassen, *Nature* 293 (1981) 675.
 [87] K. Holschuh, H. G. Gassen, *FEBS Lett.* 110 (1980) 169.
 [88] M. Grunberg-Manago in [11], S. 445 ff.
 [89] G. Kramer, A. B. Henderson, N. Grankowski, B. Hardesty in [11], S. 825 ff.

ETC: Ein mechanistisches Konzept für Anorganische und Organische Chemie**

Von Michel Chanon* und Martin L. Tobe*

Professor Jacques Metzger zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Konzept der Elektronen-Transfer-Katalyse (ETC) oder, etwas spezifischer, der zweifachen Aktivierung durch Ein-Elektronen-Übertragung (DAISET) eröffnet die Möglichkeit, scheinbar nicht zusammenhängende experimentelle Befunde miteinander zu verknüpfen. Bei der ersten Aktivierung nimmt das Substrat ein Elektron auf oder gibt ein Elektron ab; bei der zweiten Aktivierung bildet sich eine Reaktionskette, die das im ersten Schritt erzeugte Teilchen ständig reproduziert. Der Beitrag beginnt mit einer Diskussion des $S_{RN}1$ -Mechanismus. Beispiele für die Anwendung des Konzepts sind thermische und photochemische Austauschreaktionen an Pt^{IV}-Komplexen, die Austauschreaktion $[AuCl_4]^-/Cl^-$, Umsetzungen von Grignard- und anderen Organometall-Reagentien sowie das Redoxverhalten elektronisch angeregter organischer Verbindungen. Photochemische Anwendungsmöglichkeiten schließen die potentielle Nutzung der Sonnenenergie ein. Neue Aspekte ergeben sich auch für das mechanistische Problem „ S_N2 -Reaktion oder SET-Prozeß?“ Das Konzept hat außerdem Bedeutung für S_{H2} -Reaktionen am Metallzentrum, Molekül-induzierte Homolysen, Reaktionen von Komplexen sowie elektrochemische Vorgänge. – Sofern nicht anders vermerkt, werden in diesem Beitrag nur Doppelaktivierungs-(DAISET-)Prozesse erörtert.

[*] Prof. Dr. M. Chanon

L. A. 126 GAMA, Faculté des Sciences et Techniques de St. Jérôme
F-13397 Marseille Cedex (Frankreich)

Prof. Dr. M. L. Tobe
Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, London WC1H OAJ (England)

[**] ETC: „Electron Transfer Catalysis“; DAISET: „Double Activation Induced by Single Electron Transfer“; SET: „Single Electron Transfer“.

1. Einleitung

Das Phänomen „Kettenreaktion“ wird im allgemeinen nicht für sich, sondern im Zusammenhang mit organischen Radikalreaktionen und Oxidationen, mit der Polymerisation, der Gasphasenchemie, Photochemie, Katalyse usw. behandelt (vgl. z. B. ¹¹). Diese Aufsplitterung birgt wesent-

liche Nachteile. Im vorliegenden Beitrag sollen die mechanistischen Aspekte einer besonderen Art von Kettenreaktionen verglichen werden, deren Untersuchung sich auf zwei unabhängigen Teilgebieten der Chemie entwickelt hat: Reaktionen am Kohlenstoffatom und Reaktionen an Übergangsmetall-Komplexen. Alle diese Reaktionen werden durch Ein-Elektronen-Übertragung (SET) ausgelöst. Ihre Betrachtung hat zur Formulierung eines Konzepts geführt, das im engeren Sinn organische Substitutions- und anorganische Austauschreaktionen, im weiteren jedoch auch einige Aspekte von Halogenierungen, Isomerisierungen, Eliminierungen, Reduktionen, Oxidationen, Polymerisationen, Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen, sigmatropen Umlagerungen und oxidativen Additionen betrifft.

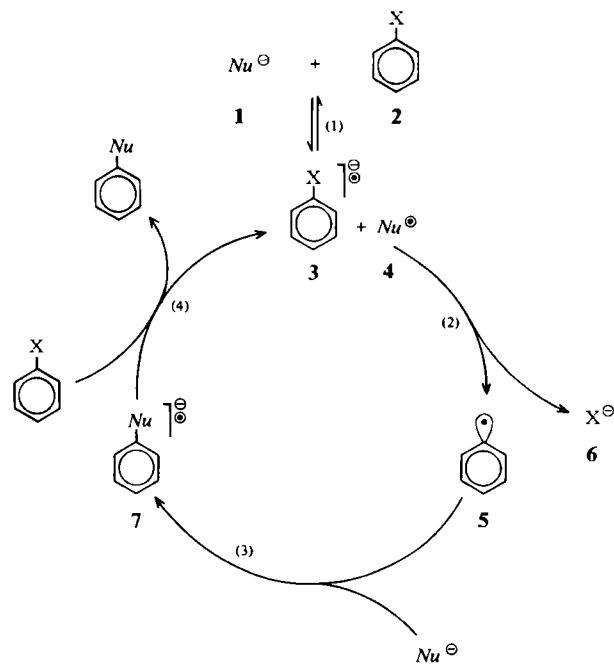
Gemeinsames Merkmal dieser Klasse von Reaktionen ist das „DAISET“-Verhalten: Abgabe oder Aufnahme eines einzigen Elektrons aktiviert das Substrat für Assoziation, Dissoziation oder Isomerisierung (erste Aktivierung); die so erzeugte Spezies löst ihrerseits einen katalytischen Kreisprozeß aus (zweite Aktivierung). Als einfache, äquivalente Bezeichnung wird der Begriff „Elektronen-Transfer-Katalyse“ (ETC) verwendet. Die im folgenden demonstrierte Allgemeingültigkeit dieses Reaktionstyps lässt eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten erwarten, z. B. bei der Photochemie, bei Polymerisationen und bei der Konzeption neuer chemischer Umsetzungen.

2. Grundlagen des ETC-Konzepts für Substitutionsreaktionen am Kohlenstoff

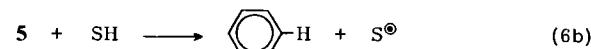
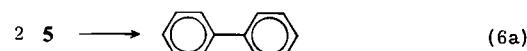
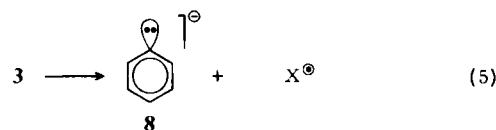
Der hier behandelte Mechanismus wurde 1966 vorgeschlagen^[2a–c]. Er erklärte einige unerwartete Ergebnisse bei der Alkylierung mit ambifunktionellen Reagentien und ermöglichte die Entwicklung neuer, schonender Syntheseverfahren^[2d]. Später hat *Bunnell* diesen Mechanismus zur Erklärung von Substitutionsreaktionen an aromatischen Verbindungen herangezogen, die Bezeichnung $S_{RN}1$ geprägt und auf die Bedeutung für Synthesen hingewiesen^[3].

Das ETC-Konzept wird durch Schema 1 illustriert. Die erste Aktivierung geschieht in Reaktion (1) durch Aufnahme eines Elektrons in das Aren; dadurch wird insbesondere die sonst wenig reaktive C_{sp^2} —X-Bindung aktiviert. Die zweite Aktivierung besteht in der Bildung einer Reaktionskette, deren Träger das Radikal anion 3 ist. Als makroskopisch sichtbare Folge dieser zweifachen Aktivierung sind Reaktionen wie (7), die als höchst unwahrscheinlich gelten, unter schonenden Bedingungen möglich^[4].

Schema 1 bedarf zusätzlicher Erläuterungen. *Waters* hat schon 1942 eine Reaktion wie die Addition des Radikals 5 an das Anion 1 vorgeschlagen^[5]; konkrete Hinweise ergaben sich jedoch erst 1971 durch die ESR-Untersuchungen von *Russell*^[6a]. Inzwischen ist dieser Reaktionstyp allgemein akzeptiert^[6b]. – Das Radikal anion 7 muß gegenüber Dissoziation beständiger sein als die Spezies 3, da seine Zersetzung sonst schneller ist als der Elektronen-Transfer auf das Substrat 2. Schließlich gilt, daß der Kettenmechanismus durch das Erzeugen irgendeiner der Spezies 3, 5 oder 7 zustandekommt. Die hier als irreversibel angesehe-

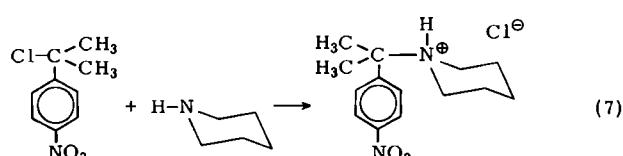


Abbruchreaktionen



Schema 1.

nen Reaktionen (2) bis (4) könnten bei Variation von Strukturen oder Medium reversibel werden.

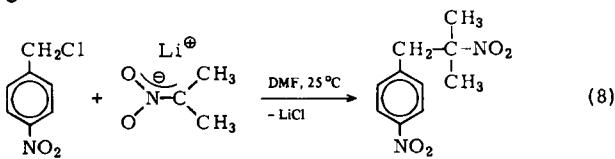


3. Experimentelle Kriterien zum Nachweis des $S_{RN}1$ -Mechanismus

Da in den folgenden Abschnitten Beispiele aus scheinbar nicht zusammenhängenden Gebieten verglichen werden, sollen hier die wesentlichen experimentellen Hinweise für das Auftreten eines $S_{RN}1$ -Mechanismus zusammengestellt werden. Es sei hervorgehoben, daß die Gesamt-Stöchiometrien von $S_{RN}1$ - und S_N2 -Reaktionen nahezu übereinstimmen; Produkte aus Abbruchreaktionen sind im allgemeinen nur in Spuren vorhanden.

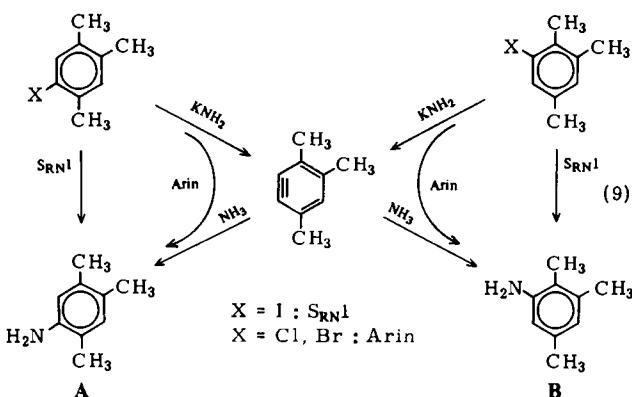
3.1. Nicht-Befolgen einer linearen Freie-Energie-Beziehung

Anlaß für die Entdeckung des $S_{RN}1$ -Mechanismus war die ungewöhnliche Reaktion von *p*-Nitrobenzylchlorid, das mit dem ambifunktionellen (ambidenten) Anion von 2-Nitropropan in 92% Ausbeute das *C*-alkylierte Produkt er gab^[7].



Andere *p*-substituierte Benzylchloride (CN , CF_3 , CH_3 , Br , $N(CH_3)_3$) reagieren mit dem erwähnten Anion ausschließlich unter *O*-Alkylierung. Dieser Befund läßt sich nicht durch σ -Parameter erklären.

Die Entdeckung des $S_{RN}1$ -Mechanismus durch *Bunnell* et al. beruhte auf einer analogen Beobachtung^[8a]: Bei der Reaktion halogenierter 1,2,4-Trimethylbenzole mit KNH_2 in Ammoniak, d. h. unter Bedingungen, die die Bildung von Arin-Zwischenstufen erwarten ließen, fand er eine unvorhergesehene Selektivität (Verhältnis A/B) für die Iod-Verbindung.

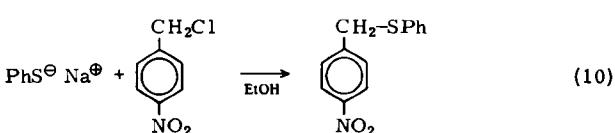


Bunnell deutete diese Ergebnisse derart, daß die iodierten 1,2,4-Trimethylbenzole im Gegensatz zu den chlorierten oder bromierten nach einem $S_{RN}1$ -Mechanismus reagieren.

Viele Reaktionen, die nicht nach diesem Mechanismus verlaufen, gehorchen aber ebenfalls keiner linearen Freie-Enthalpie-Beziehung^[8b]; dieses vorläufige Kriterium kann somit einen nützlichen Hinweis geben, aber nur selten einen Beweis.

3.2. Nachweis von Radikalen durch ESR-Untersuchungen

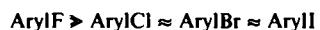
Das Auftreten paramagnetischer Zwischenstufen beim $S_{RN}1$ -Mechanismus wurde durch ESR-Untersuchungen bewiesen^[9a]. Reaktion (8) zeigt bei $-50^\circ C$ in Dimethylformamid ein – wenn auch nicht aufgelöstes – ESR-Signal mit etwa 30 Gauss Linienbreite. Kürzlich konnten *Russell* et al. bei Reaktion (10) recht gut aufgelöste ESR-Spektren erhalten^[10].



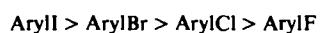
Als physikalische Methode, die auch auf Spuren sehr empfindlich anspricht, kann die ESR-Spektroskopie zwar die Beteiligung eines $S_{RN}1$ -Mechanismus nahelegen; allerdings kann sie nicht zeigen, ob das der einzige mögliche Mechanismus ist.

3.3. Ungewöhnliche Reihenfolge von Abgangsgruppen

In der von *Kornblum* et al. untersuchten Reaktion^[9a] von Benzylhalogeniden mit dem Lithiumsalz von 2-Nitropropan steigt die Geschwindigkeit der *O*-Alkylierung (normale S_N2 -Reaktion) beim Übergang vom Chlorid über das Bromid zum Iodid um den Faktor 900; im Gegensatz dazu erhöht sich die Geschwindigkeit der *C*-Alkylierung nur um den Faktor 6^[9a]. Bei aromatischen Substraten ist die übliche Reihenfolge der Reaktivität für die nucleophile Substitution



Für den Fall der $S_{RN}1$ -Reaktion gilt jedoch:



Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, ist dieses Kriterium jedoch mehrdeutig; auch der Arin-Mechanismus kann eine solche abweichende Reihenfolge der Abgangsgruppen bewirken.

3.4. Kettenabbruch durch Abfangreagentien

Ein Reagens, das eines der Zwischenprodukte aus dem Kettenfortpflanzungsschritt abfängt, unterdrückt die gesamte Reaktion. Dieses Kriterium ist bisher am häufigsten zum Nachweis eines $S_{RN}1$ -Mechanismus herangezogen worden. *Kornblum* et al. verwendeten *p*-Dinitrobenzol als Inhibitor der *C*-Alkylierung^[2a], *Bunnell* et al. benutzten Tetraphenylhydrazin zum Absangen der Zwischenstufen in der $S_{RN}1$ -Reaktion^[8a]. Es muß allerdings sichergestellt werden, daß das Abfangreagens mit den Spezies aus der Reaktionskette konkurriert kann; negative Ergebnisse können auch auf zu geringer Reaktivität des Abfangreagens beruhen. So ließ sich der Radikalkettenmechanismus für die Reaktion zwischen Sauerstoff und Diboran erst mit dem hochreaktiven Radikalfänger Galvinoxyl nachweisen^[11] (vgl. Abschnitt 6.4).

3.5. Beschleunigung der Reaktion durch Licht

$S_{RN}1$ -Reaktionen werden im allgemeinen durch Bestrahlung stark beschleunigt. Zum Beispiel weist die photochemisch geförderte Reaktion von Diethylphosphit mit Iodbenzoil^[12] in Dimethylsulfoxid Quantenausbeuten von 50 auf^[14]; noch höhere Quantenausbeuten hat *Wade*^[13] für die photoinduzierte Substitution bei *p*-Nitrobenzylhalogeniden gefunden. Die katalytische Wirkung von Licht des nahen UV beruht wahrscheinlich auf einer Ein-Elektronen-Übertragung (SET)^[29b] vom Nucleophil auf das Substrat über einen CT-Komplex^[14]. Das Kriterium der Photostimulation wird oft benutzt, ohne daß man die Quantenausbeuten genau bestimmt; es kann jedoch irreführen, denn viele Reaktionen verlaufen photostimuliert, unter anderen die von *Cornelisse* und *Havinga*^[15] zusammengestell-

ten Arenesubstitutionen. Ein Merkmal der photostimulierten $S_{RN}1$ -Reaktion ist die hohe Quantenausbeute. Da die Geschwindigkeitskonstante einer Kettenreaktion sich aber aus dem Produkt von Kettenlänge (=Kettenfortpflanzungsgeschwindigkeit/Abbruchgeschwindigkeit) und Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Spezies ergibt, kann man sich leicht $S_{RN}1$ -Reaktionen vorstellen, die zu Quantenausbeuten < 1 führen. Bedingung dafür wäre die Kombination einer kurzen Reaktionskette mit einer sehr geringen Primär-Quantenausbeute.

3.6. Racemisierung

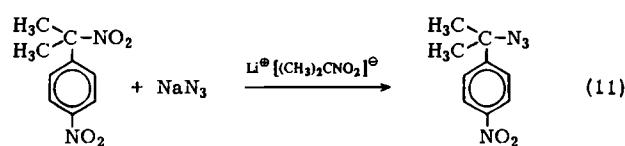
Dieses Kriterium ist wegen experimenteller Schwierigkeiten nur selten benutzt worden. Es hat aber bei der Entwicklung des $S_{RN}1$ -Konzeptes eine bedeutende Rolle gespielt, weil damit bewiesen wurde, daß ein Nucleophil sowohl über einen SET-Prozeß als auch nach einer S_N2 -Reaktion reagieren kann^[16]. Während der SET-Prozeß zur Racemisierung führt, bewirkt der S_N2 -Mechanismus eine Inversion der Konfiguration am elektrophilen Zentrum^[17].

3.7. Bildung typischer Nebenprodukte

Wegen der wesentlichen Rolle von Radikalen beim $S_{RN}1$ -Mechanismus sollten die aus Dimerisation und Disproportionierung resultierenden Nebenprodukte beobachtet werden können. Bei einer effizienten Kettenreaktion sind die Endprodukte jedoch nahezu frei von derartigen Begleitprodukten. In einigen Fällen sind Dimerisationsprodukte gefunden worden^[18]; ihre Anwesenheit ist ein wertvoller Hinweis auf den $S_{RN}1$ -Mechanismus.

3.8. Aktivierung durch katalytischen Kettenstart

Der Ketten-Mechanismus (Schema 1) läßt erwarten, daß katalytische Mengen eines reaktiven Nucleophils die Reaktion von weniger oder gar nicht reaktiven Nucleophilen mit dem elektrophilen Zentrum im Sinne einer $S_{RN}1$ -Reaktion einleiten können. Aufgabe des Aktivators wäre der Start einer Reaktionskette, die sich dann unter Verbrauch des nicht reaktiven Nucleophils fortsetzt. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Reaktion von α,p -Dinitrocumol und Natriumazid. Im Dunkeln findet innerhalb 48 h keinerlei Umsetzung statt. Setzt man jedoch die Mischung das Lithiumsalz von 2-Nitropropan zu (Molverhältnis 1:2:0.1), erhält man in 3 h mit 97% Ausbeute reines *p*-Nitrocumylazid^[19].



Das Kriterium des katalytischen Kettenstarts ist oft bei aromatischen $S_{RN}1$ -Reaktionen verwendet worden; hier wird das reaktive Teilchen („solvatisiertes Elektron“) durch Alkalimetall im Überschuß^[20] oder an der Kathode^[21, 22] erzeugt.

3.9. Typisches elektrochemisches Verhalten

Bei elektrochemisch erzeugten Elektronen kann durch Cyclovoltammetrie und Polarographie ein tieferes Verständnis des detaillierten Reaktionsmechanismus erzielt werden. Derartige Messungen haben wesentliche Informationen zu den Grundlagen des $S_{RN}1$ -Mechanismus beigetragen^[21, 22, 300].

3.10. Kinetische Befunde

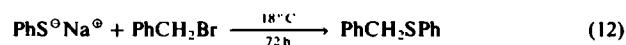
Die Analyse der Kinetik ist – wenn überhaupt – nur selten zum Nachweis eines $S_{RN}1$ -Mechanismus benutzt worden. In den ersten Berichten von Kornblum wird die Geschwindigkeit der C-Alkylierung durch die Näherung

$$v = k[RX][Nu]$$

dargestellt; dies läßt zunächst keinen Schluß auf einen Kettenmechanismus zu. Nach Shein^[23] ist die gegenwärtig akzeptierte Klassifizierung der Reaktionsmechanismen für die nucleophile Substitution von Arenen, die auf der Reaktionsordnung beruht, unzureichend. Das Fehlen von Daten mag darauf zurückzuführen sein, daß es in einem kinetischen oder photochemischen System mit drei oder mehr Radikalzwischenstufen mehr Elementarreaktionen als Produkte gibt^[24]. Durch kinetische Untersuchungen lassen sich jedoch Hinweise erhalten^[25]. Zumaldest sollte die kinetische Simulation^[26] von Kettenreaktionen in Lösung ermöglichen, die Auswirkung von Veränderungen bei den Elementarreaktionen auf die Gesamtkinetik besser zu verstehen.

3.11. Induzierte Styrol-Polymerisation

Ein origineller und effizienter Nachweis von Radikalen in Lösung ist der durch diese Radikale induzierte Start einer Kettenreaktion. Selbst geringe Radikalkonzentrationen führen zu einer chemischen Verstärkung^[27]. So haben Surzur et al.^[28] bei Reaktion (12) Radikale nachweisen können.



Ein solches Experiment garantiert jedoch nicht, daß das Radikal in Abwesenheit von Styrol eine Kettenreaktion induziert.

3.12. Größe von Isotopeneffekten

Bei Untersuchungen über die Radikalerzeugung durch Reaktion von Closed-Shell-Molekülen haben Pryor et al.^[29] einen interessanten Test zur Unterscheidung der S_N2 -Reaktion von SET-Mechanismen gefunden. Reaktionen von Nucleophilen mit Peroxiden lassen sich anscheinend je nach Isotopeneffekt in zwei Kategorien aufteilen. Wenn die Geschwindigkeitskonstante der β -Deuterierung einen inversen Isotopeneffekt aufweist (d. h. $k_H/k_D < 1$), handelt es sich wahrscheinlich um einen S_N2 -Mechanismus; für $k_H/k_D > 1$ ist dagegen der SET-Mechanismus vorzuziehen. Außer der praktischen Bedeutung könnte dieser Test auch ein eingehenderes Verständnis (Abschnitt 6.3) der tatsäch-

lichen Konkurrenz zwischen S_N2 und SET innerhalb des Lösungsmittelkäfigs ermöglichen („magnetischer Isotopeneffekt“^[30]).

3.13. Ersatz zweier Substituenten ohne Bildung monosubstituierter Zwischenprodukte

Zahlreiche Dihalogenbenzole reagieren photochemisch mit Phenolat zu disubstituierten Produkten, ohne daß wesentliche Mengen an monosubstituierten Spezies als Zwischenstufen entstehen^[31]. Dies ist in Einklang mit dem S_{RN}I-Mechanismus und zugleich ein überzeugender Beweis für diesen Reaktionsweg.

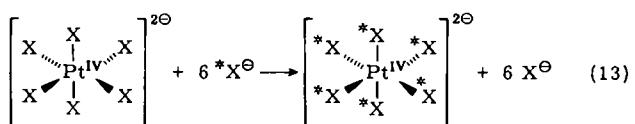
3.14. Folgerungen aus der Erfüllung mehrerer Kriterien

Ein Chemiker, der am S_{RN}I-Mechanismus interessiert ist, mag fragen, ob zu dessen Nachweis alle dreizehn Kriterien herangezogen werden müssen. Tabelle 1 gibt dazu Informationen; es sind typische Reaktionen mit den experi-

4. ETC S bei oktaedrischen Komplexen^[*]

4.1. Beobachtungen und experimentelle Nachprüfung von Mechanismen

Um das anorganische Gegenstück zum S_{RN}I-Mechanismus zu finden, muß eine Reaktion gesucht werden, die alle Kriterien aus Tabelle 1 erfüllt. In Tabelle 2 sind die Beobachtungen für Reaktion (13), X = Cl, zusammengefaßt.



Der Vergleich von Tabelle 1 und 2 zeigt, daß Reaktion (13) einem ETC-Mechanismus folgt (Schema 2; die Spezies und Reaktionsschritte sind wie in Schema 1 nummeriert). Ein solcher Mechanismus ist nie zuvor für diese Reaktion erwogen worden. Zur Vereinfachung ist hier nur der

Tabelle 1. Experimentelle Hinweise auf einen S_{RN}I-Mechanismus.

Reaktion	Solvans [a]	Kriterium Nr. [b]												
		1	2	3	4	5A	5B	6	7	8	9	10	11	12
	DMF	[32] [35]	[9a]	[9a]	[33a]	[34] [13]	[13,17]		[36]			[28]		
	NH ₃ [8] DMSO [39]	[37]		[38]	[8]	[12] [14]	[c]		[40,41]	[21] [22]				[31]
	[e] [25]			[25]				[25]			[25]			
	MeOH [14]		[42]		[18]	[18] [d]		[18]						
	NH ₃ [43]	[43]			[43]				[43]					
	NH ₃ [44]				[44]			[44]	[44]					
	DMSO DMF [45]				[45]	[45]								
	THF [46]			[46]	[46]									

[a] Repräsentative Lösungsmittel. [b] Die Kriterien haben die gleiche Nummer wie im Text; z. B. entspricht „4“ Abschnitt 3.4. 5A bedeutet: Qualitative Photostimulation; 5B bedeutet: Bestimmung der Quantenausbeute. [c] Hier spielt die Stereochemie keine Rolle. [d] Schwacher Effekt. [e] Wäßrige Pufferlösung.

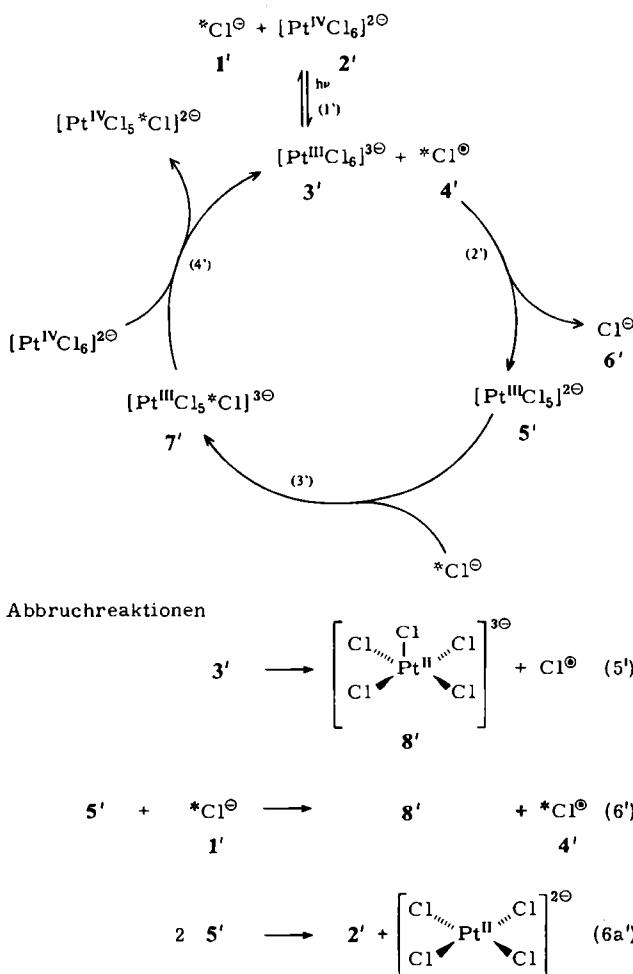
mentellen Hinweisen auf den S_{RN}I-Mechanismus zusammengestellt (Vollständigkeit wurde nicht angestrebt). So zeigt Tabelle 1 etwa, daß zwar die Einzelbeobachtung der Photostimulation irreführend sein kann (Abschnitt 3.5); das Auftreten von Photostimulation und Abspaltung wird jedoch als definitiver Nachweis des S_{RN}I-Mechanismus bei einer Austauschreaktion angesehen^[45,46] (vgl. jedoch Abschnitt 6.1.2).

Fall dargestellt, in dem ein radioaktives Chlorid am labilen Pt^{III}-Komplex ausgetauscht wird. Es ist jedoch klar, daß in Abhängigkeit von den Geschwindigkeiten für SET und Substitution mehrere Substitutionen vor der letzten Elektronenübertragung stattfinden können. Dies würde dann der Reaktion von Polyhalogenarenen entsprechen^[31]. Der

[*] S bedeutet Substitution.

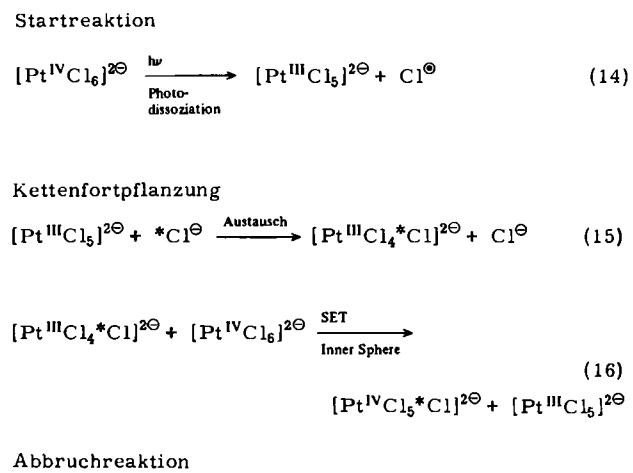
Tabelle 2. Beobachtungen an Reaktion (13), X = Cl, einer typischen anorganischen S_{RN1}-Reaktion (Kriterium Nr. 5A, 5B siehe Tabelle 1; vgl. auch Schema 2).

Beobachtung	Methode (Kriterium Nr.)	Lit.
Eine wäßrige Lösung von K ₂ PtCl ₆ (0.039 mol/L) tauscht im Dunkeln in Gegenwart von Cl ⁻ (0.0087 mol/L) bei 25°C in 20 min 20% ³⁶ Cl ⁻ aus, im Tageslicht unter den gleichen Bedingungen 100%. In Gegenwart von Hydrochinon oder K ₂ Fe(CN) ₆ findet kein Austausch statt.	Kinetik mit ³⁶ Cl (5A) Kinetik mit ³⁶ Cl (4)	[47a]
Die Austauschgeschwindigkeit in Pt ^{IV} -Komplexen hängt von der Konzentration des nicht komplexgebundenen Teilchens ab. Die Daten lassen sich im Sinne eines Redoxprozesses interpretieren, der eine Kettenreaktion auslöst. Die Gleichung	Kinetik (10)	[48]
$K_{\text{obs}} = k_3 \left[\frac{k_1}{k_2} \right]^{1/2} \left[\frac{[\text{Pt}^{\text{II}}]}{[\text{Pt}^{\text{IV}}]} \right]^{1/2} [\text{Y}]$		
ist mit experimentellen Befunden in Einklang. Die Austauschreaktion [PtCl ₆] ²⁻ /Cl ⁻ wird durch geringe Mengen Thiosulfat oder Fe ^{II} stark beschleunigt.	Kinetik (8)	[49, 50]
Die Quantenausbeuten für die Austauschreaktion [PtCl ₆] ²⁻ /Cl ⁻ bei verschiedenen Temperaturen, pH-Werten und Wellenlängen variieren in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen von 15 bis 1000 [51]. Die Werte hängen von der Chlorid-Konzentration und der Quadratwurzel der Lichtintensität ab [52].	Photochemie (5B)	[51, 52]
Das Spektrum des Transienten in der Kurzzeit-Photolyse von [PtCl ₆] ²⁻ [53] stimmt im wesentlichen mit dem der Pt ^{III} -Spezies überein, die durch Pulsradiolyse von [PtCl ₆] ²⁻ erzeugt werden kann [54].	Kurzzeit-Photolyse, (53-56) Pulsradiolyse (2)	[53-56]
Das UV-Spektrum von trans-[Pt(en) ₂ Cl ₂] ²⁺ ändert sich bei Zusatz von überschüssigem Br ⁻ oder I ⁻ beträchtlich [57]. Dies wird auf die Bildung eines CT-Komplexes zurückgeführt. CT-Komplexe treten bei typischen S _{RN1} -Reaktionen auf [14].		[57, 58]

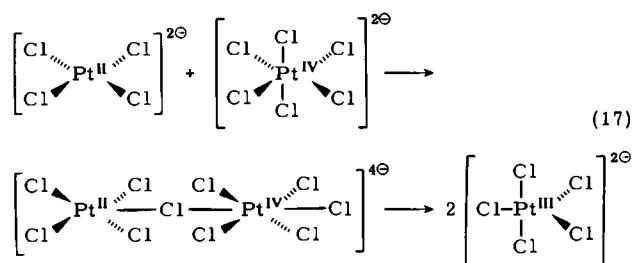


Schema 2. *Cl = ³⁶Cl.

Reaktionstyp wurde schon 1832^[59] gefunden und sporadisch untersucht^[60, 61], bevor Taube et al.^[47a] 1954 den in Schema 3 dargestellten Mechanismus vorschlugen (für die Abbruchreaktion gibt es keine experimentellen Beweise). Der einleuchtende Mechanismus (14)-(16) erklärt die katalytische Wirkung von Reduktionsmitteln, einschließlich [Pt^{II}Cl₄]²⁻, über einen Inner-Sphere-Redoxprozeß (17).



Taubes Mechanismus weicht in einem wesentlichen Punkt vom S_{RN1}-Typ ab. Zumindest für den Pt^{IV}-Komplex wird die Anwesenheit zweier Chlor-Spezies notwendig. Daher kann Taubes Mechanismus nicht auf organische Substrate angewendet werden, bei denen der S_{RN1}-Mechanismus gefunden wurde^[47b]; andererseits erklärt der S_{RN1}-Mechanismus aber perfekt die experimentellen Befunde für die anorganischen Substrate, einschließlich des durch [Pt(NH₃)₄]²⁺ katalysierten Ligandaustauschs I⁻/Br⁻ bei [Pt^{IV}(NH₃)₅I]³⁺^[62]. Darüber hinaus macht der S_{RN1}-Mechanismus verständlich, warum a) für diesen Reaktionstyp unterschiedliche Geschwindigkeitsgesetze mitge-



teilt wurden^[48, 51], b) der Kettenabbruch mit Ce^{IV} keine eindeutigen Aussagen ermöglicht^[63, 64] und c) während des Austauschs Hydrolyseprodukte entstehen können^[63c, 65, 66]. Der S_{RN}1-Mechanismus ist ebenfalls in Einklang mit Ergebnissen von Kurzzeit-Photolyse^[66–69] und Puls-Radiolyse-Studien^[55, 56, 70, 71]; diese Resultate wurden bisher nicht in Zusammenhang mit Resultaten „klassischer“ Methoden gebracht. Sowohl der Isotopenaustausch bei [Pt^{IV}Br₆]²⁻^[72, 73] als auch der Ligandenaustausch [Pt^{IV}Cl₆]²⁻/Br⁻^[63d] und [Pt^{IV}Br₆]²⁻/Cl⁻^[63e] lassen sich mit dem S_{RN}1-Mechanismus neu interpretieren.

Chloridaustausch mit $k = 9.2 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Zusatz von Hydrochinon (0.002 mol/L) nach einer Halbwertszeit hat keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Austauschprozesses. (In ^[64a] wird nicht erläutert, weshalb Hydrochinon erst nach einer Halbwertszeit zugesetzt wurde.)

Der Zwei-Elektronen-Transfer-Mechanismus war Ausgangspunkt für eine große Zahl quantitativer Untersuchungen (vgl. z. B. ^[86]).

Wendet man den Mechanismus (Schema 4) auf einen angenommenen Austausch von radioaktivem Chlorid bei einem Benzylchlorid an, so ergibt sich Schema 5.

Tabelle 3. Neue Einsichten, die das ETC-Konzept durch Zusammenschau von Experimentalbefunden aus der Anorganischen und Organischen Chemie vermittelt.

Anorganische Chemie	Organische Chemie
<p>Der Isotopenaustausch-Mechanismus für Platinkomplexe [47a] sollte modifiziert werden.</p> <p>Neben dem Zwei-Elektronen-Transfer-Mechanismus [83] könnte bei einigen Pt^{IV}-Komplexen auch der S_{RN}1-Mechanismus wirksam sein. Diese Möglichkeit sollte auch bei vielen anderen Komplexen mit ETC-Verhalten überprüft werden (Tabelle 6).</p> <p>Die Elektrochemie einiger anorganischer Komplexe [74] sollte unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Savéant et al. [21] und Simonet, Lund et al. [22] nachgeprüft werden.</p> <p>Einige Aspekte der Reaktivität quadratisch-planarer Komplexe [75–77] sollten sich anhand der Reaktivität von Arenen interpretieren lassen.</p> <p>Das ETC-Konzept könnte auf andere Reaktionen von Pt^{IV} und Pt^{II} [78] angewendet werden.</p> <p>Reaktionen zwischen paramagnetischen anorganischen Komplexen und Nucleophilen sollten systematisch untersucht werden (vgl. Schritt 3).</p> <p>Die ambidente Reaktivität einiger Nucleophile gegenüber anorganischen Komplexen [79] könnte in einigen Fällen dem von Kornblum et al. [2a, c, d] mitgeteilten Verhalten ähneln.</p> <p>Bei anorganischen Photoreaktionen mit hohen Quantenausbeuten sollte sorgfältig geprüft werden, ob ein ETC-Mechanismus vorliegt.</p>	<p>Kurzzeit-Photolyse und Pulsradiolyse könnten weitere Informationen über das ETC-Verhalten organischer Substrate liefern.</p> <p>Präzise Bestimmungen von Quantenausbeuten sollten im Hinblick auf die Veröffentlichung von Stranks et al. [80] nachgeprüft werden.</p> <p>Manche Austauschreaktionen [81] verlaufen eventuell über einen S_{RN}1-Mechanismus.</p> <p>Der Start von ETC-Reaktionen könnte über Inner-Sphere-SET verlaufen. Die Inner-Sphere-/Outer-Sphere-Unterscheidung [82] lässt sich mit Gewinn auf die Organische Chemie übertragen.</p> <p>Oxidative ETC-Reaktionen sollten häufig als mechanistische Alternative (Abschnitt 5.2) erwogen werden; zur Widerlegung dieser Alternative sind neue Experimente zu konzipieren.</p> <p>Der experimentellen Bestimmung [143] von Redox-Eigenschaften angeregter Zustände sollte stärkere Aufmerksamkeit gewidmet werden.</p> <p>Die 1978 [21b, c] genannten Bedingungen für das Verhältnis der Standardpotentiale sind für das Auftreten von ETC nicht unbedingt notwendig.</p> <p>Innerhalb des ETC-Konzeptes könnte eine Untersuchung der Reaktivität von Polyhalogenalkanen und -alkenen aufschlußreich sein.</p> <p>ETC-Reaktionen können auch in wäßriger Lösung auftreten.</p> <p>Die allgemeine Behandlung der Säure/Base-Katalyse könnte unter Umständen einen SET-Term erfordern.</p> <p>Die Mechanismen ETC S, E, A, Ra, Re, Ox sollten als Möglichkeit zur Aktivierung inerter Substrate geprüft werden.</p> <p>Die photochemische Reaktivität organischer Spezies in Gegenwart von Oxydations- und Reduktionsmitteln sollte systematisch untersucht werden.</p> <p>Die Molekül-unterstützte Homolyse (MIRF) [252d] sollte man im Hinblick auf das ETC-Konzept überprüfen (siehe Abschnitt 6.5.4).</p>

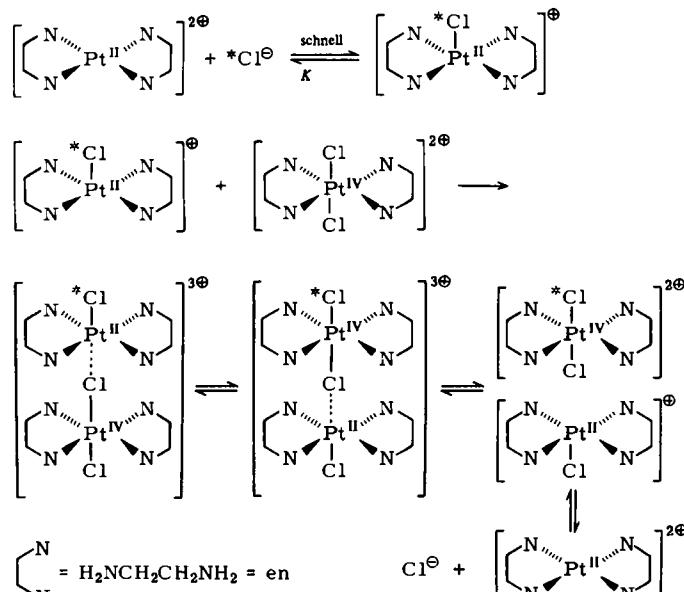
In Tabelle 3 ist vorläufig zusammengefaßt, welche Einsichten die hier vorgestellte Zusammenschau sowohl für den Anorganiker als auch für die Organiker ermöglicht.

4.2. Überprüfung des Zwei-Elektronen-Transfer-Mechanismus

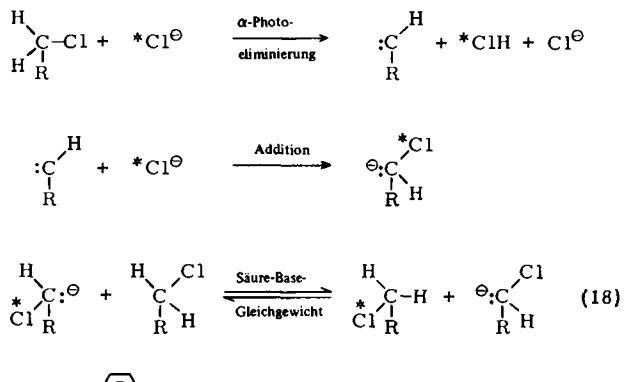
Ein Themenbereich, der mit dem durch Pt^{II} katalysierten Isotopenaustausch zusammenhängt, soll im folgenden eingehender diskutiert werden.

1958 haben Basolo, Pearson et al.^[64a, 83, 84] einen Mechanismus vorgeschlagen, um die katalytische Aktivität von [Pt^{II}(en)₂]²⁺ beim Chloridaustausch in [Pt^{IV}Cl₂(en)₂]²⁺ zu erklären (Schema 4). Dieser inzwischen klassische Mechanismus^[85] umfaßt einen „Zwei-Elektronen-Transfer“.

In einem typischen Ansatz ergab eine Lösung von *trans*-[Pt^{IV}(en)₂Cl₂]²⁺ (0.001 mol/L) in Gegenwart von Salzsäure im Überschuß (0.01 mol/L) und katalytischen Mengen [Pt^{II}(en)₂]²⁺ (0.0002 mol/L) bei 25 °C im Dunkeln einen



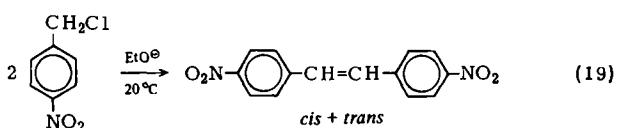
Schema 4. $*\text{Cl} = {}^{36}\text{Cl}$.



Schema 5. $\cdot\text{Cl} = {}^{36}\text{Cl}$.

In dieser Analogie entspricht das Carben einem quadratisch-planaren Pt^{II} -Komplex; um vom oktaedrischen $[\text{Pt}^{IV}\text{X}_6]^{2-}$ zum planaren $[\text{Pt}^{II}\text{X}_4]^{2-}$ zu gelangen, ist eine reduktive Eliminierung notwendig, d. h. im Sprachgebrauch der Organiker eine α -Eliminierung. Als „Brücke“ in Reaktion (18) fungiert das H-Atom.

Einige organische Reaktionen, die ursprünglich über Carbene formuliert worden waren^[87-89], haben Russell et al.^[10] im Sinne eines $\text{S}_{RN}1$ -Mechanismus neu interpretiert, z. B. Reaktion (19)^[87].



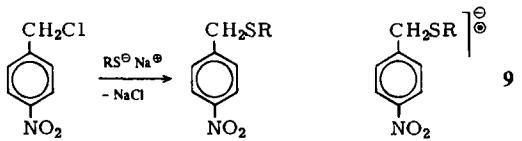
Bevor Kornblum seine Hypothese des Kettenmechanismus formulierte, hat er mehrere Experimente zur Widerlegung des Carben-Mechanismus durchgeführt^[90].

Elding und Gustafson^[91, 92] beobachteten bei der Chloridanlagerung an *cis*- $[\text{Pt}^{IV}\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ und an *trans*- $[\text{Pt}^{IV}(\text{CN})_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^-$ in Gegenwart von $[\text{Pt}^{II}\text{Cl}_4]^{2-}$ als primäres Reaktionsprodukt $[\text{Pt}^{IV}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$. Außerdem fanden diese Autoren unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten für den Prozeß



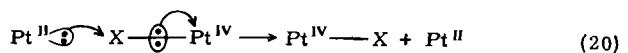
je nachdem ob der Wert aus einer Analyse der Kinetik (bei Zugrundelelung eines Brückenmechanismus) stammt oder direkt durch spektrophotometrische Messungen erhalten wurde. Zur Rationalisierung dieser Befunde haben die Autoren vorgeschlagen, daß die thermische Reaktion mit der Bildung eines Zweikernkomplexes beginnt, der aus dem Pt^{IV} -Substratkomplex und dem in axialer Position hydratisierten Pt^{II} -Komplex besteht. Bei diesem Mechanismus wird implizit vorausgesetzt, daß die überbrückte Zwischenstufe lange genug für Substitution und Zwei-Elektronen-Transfer existiert. Das experimentelle Material kann jedoch auch völlig anders interpretiert werden, wenn man sich auf einen Beitrag von Russell über organische Derivate bezieht^[45]. Dieser Autor demonstrierte die Möglichkeit, daß ein Nucleophil mit einem Elektrophil gleichzeitig eine $\text{S}_{RN}1$ - und eine $\text{S}_{N}2$ -Substitution eingehen kann. Die Reaktion von Thiophenolat oder Methanthsiolat mit *p*-Ni-

trobenzylchlorid in Ethanol ergibt die *p*-Nitrobenzylsulfide in 97 bzw. 68% Ausbeute (vgl. auch Rk. (10)). In beiden Fällen erhielt Russell Hinweise auf das Radikal-anion 9, das die Beteiligung des $\text{S}_{RN}1$ -Mechanismus an der Ge-



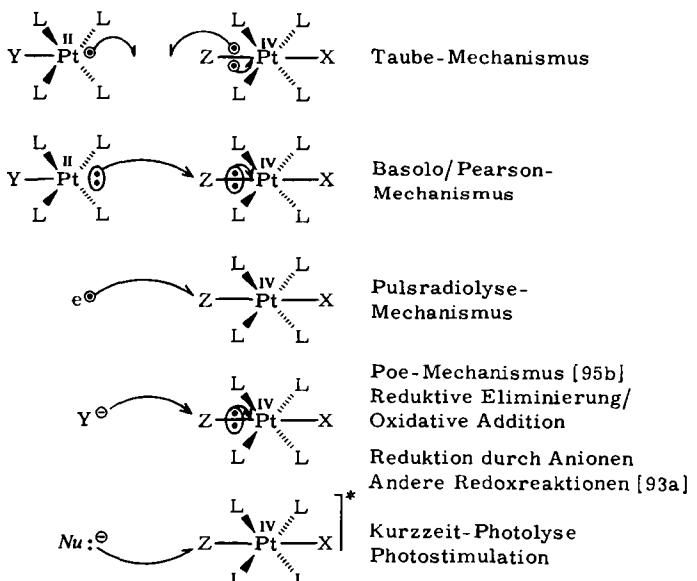
samtreaktion sichert. Bei $\text{R} = \text{Ph}$ wird die Reaktion durch Zusatz von 10 Mol-% *p*-Dinitrobenzol nicht behindert, ebenso bewirkt sichtbares Licht keine Beschleunigung. Bei $\text{R} = \text{Me}$ treten diese Effekte zwar auf, ihr Ausmaß bleibt jedoch relativ gering.

Diese Ergebnisse ermöglichen auch eine neue Betrachtungsweise der Mechanismen für die Substitution an Pt^{IV} . Es scheint^[93a], daß nur die alkalische Hydrolyse von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ und *mer*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^{+}$ als nucleophile Substitution an Pt^{IV} -Komplexen anzusehen ist^[94]. Die meisten anderen Beispiele sollten eher als Substitution am Reaktionszentrum X^+ ($\text{X} = \text{Halogen}$) betrachtet werden. – Zur Nomenklatur: Re-



aktion (20) wird von Anorganikern als Inner-Sphere-Redoxprozeß mit Atomübertragung oder als Zwei-Elektronen-Transfer aufgefaßt werden, von Organikern als nucleophile Substitution am elektrophilen Zentrum X^+ .

Die Primärschritte der Substitutionsmechanismen sind in Schema 6 zusammengestellt.



Schema 6.

Dieser Formalismus demonstriert die exakte Analogie^[93b], die zwischen Russells Experiment mit *p*-Nitrobenzylchlorid und den Reaktionen der Platinkomplexe existiert. Der hauptsächliche Unterschied zwischen Russells Interpretation und dem ersten Schritt der Taube-Katalyse besteht darin, daß Taubes Reduktionsmittel $[\text{Pt}^{II}\text{L}_4\text{Y}]$ (Re-

aktion (17)) sich als Inner-Sphere-Reduktionsmittel verhält. Aus der Analogie folgt nach unserer Auffassung, daß viele Reaktionen, denen ein Brückenmechanismus zugeschrieben wurde, tatsächlich über eine *Kombination zweier Mechanismen* ablaufen. Dies betrifft sowohl Substitutionen^[86] als auch Reduktionen durch Anionen^[93a].

Da diese Arbeitshypothese sich auf mehrere verschiedene interpretierte anorganische Untersuchungen anwenden läßt, wollen wir einige Kriterien nennen, die auf eine solche Kombination hinweisen. Als erstes bei das Auftreten von Photostimulation genannt; dies bedeutet, daß zumindest ein Teil der Gesamtreaktion eine Taube-Startreaktion enthält. Als zweites Kriterium kann der Effekt benutzt werden, daß Ein-Elektronen-Reduktionsmittel die Reaktion beschleunigen. Als drittes sind unerwartete Hydrolyseprodukte zu erwähnen; H₂O kann instabile Pt^{III}-Zwischenstufen abfangen^[55, 56]. Es ist offenkundig, daß beim S_{RN1}-Mechanismus leicht ein oder zwei Liganden durch Wasser ausgetauscht werden können (siehe Abschnitt 3.13).

Die Anwendung dieser einfachen Kriterien könnte eine rasche Nachprüfung vieler Untersuchungen zur Substitution und Reduktion von Pt^{IV}-Verbindungen ermöglichen^[62, 78, 86, 93a].



Reaktion (21) ist bereits auf Photostimulation getestet worden^[48]. Damit die Reaktion im Dunkeln etwa ebenso schnell wie im Licht bei 25°C verläuft, muß die Lösung auf etwa 50°C erwärmt werden. Bei der Reaktion zwischen [Pt^{IV}(NH₃)₂(NO₂)₂Cl₂] und Pyridin ist sowohl Photostimulation als auch Pt^{II}-Katalyse beobachtet worden^[48].

5. ETC S bei quadratisch-planaren Komplexen

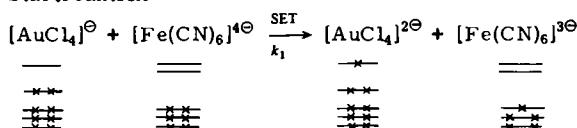
Läßt sich die Parallelle zwischen organischen und anorganischen Verbindungen, die für „gesättigte“ elektrophile Zentren gezeigt werden konnte, auch bei ungesättigten Spezies nachweisen?

5.1. ETC S bei Reduktionen

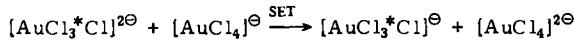
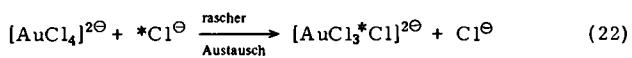
1954 fanden Taube et al.^[96], daß der Austausch zwischen [Au^{III}Cl₄]⁻ (d⁸) und ³⁶Cl⁻ durch katalytische Mengen [Fe(CN)₆]⁴⁻ stark beschleunigt wird. Der Umsatz betrug 10⁴ ³⁶Cl⁻ pro Fe²⁺. Auch andere Reduktionsmittel (Sn^{II}, Sb^{III}, Au^I, V^{IV}) erwiesen sich als effektive Katalysatoren, wenn auch in geringerem Maße als Fe^{II}. Taube schlug den in Schema 7 gezeigten Mechanismus vor.

Das für einen solchen Mechanismus mit großer Kettenlänge erwartete Geschwindigkeitsgesetz wird in der Tat

Startreaktion



Kettenfortpflanzung



Abbruchreaktion



Schema 7. *Cl = ³⁶Cl.

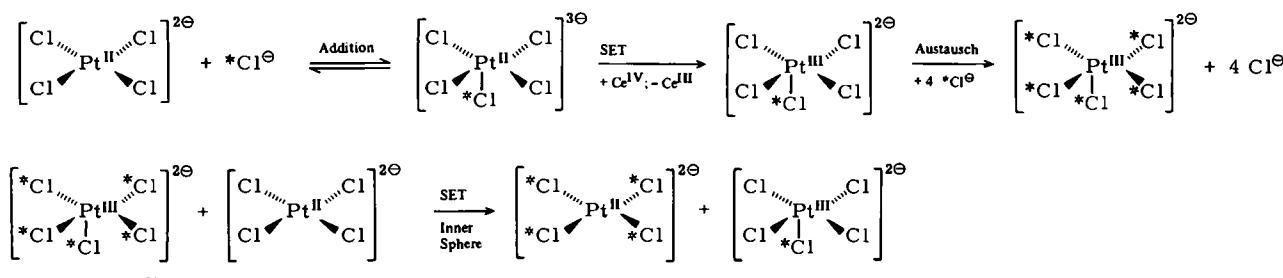
exakt befolgt. Dieser Mechanismus unterscheidet sich etwas vom S_{RN1}-Mechanismus: Um dem S_{RN1}-Formalismus genau zu entsprechen, müßte der direkte Austausch (Schritt 22) durch eine von Rekombination mit ³⁶Cl⁻ gefolgte Dissoziation ersetzt werden. Auf diese Reaktion sollten die von *Bennett* vorgeschlagenen Tests zur Unterscheidung zwischen S_{RN1} und S_{RN2} angewendet werden^[97].

Kurzlebige Au^{II}-Spezies wurden durch Puls-Radiolyse von [Au^{III}Cl₄]⁻ erhalten; dabei hängt anscheinend die Anzahl der koordinierten Liganden von der Konzentration des freien Liganden in der Lösung ab^[98, 99]. Über das dissoziative Verhalten von quadratisch-planaren d⁹-Komplexen^[100] ist nur sehr wenig bekannt. Quantitative Daten über den photostimulierten Chloridaustausch sind nicht veröffentlicht, doch legt die Verwendung von [Au^{III}Cl₄]⁻ als Sensibilisator der Photopolymerisation von N-Vinylcarbazol^[101] nahe, daß [Au^{III}Cl₄]⁻ im angeregten Zustand ein effektiveres Oxidationsmittel als im Grundzustand ist.

5.2. ETC S bei Oxidationen; Folgerungen für die Reaktivität organischer Substrate

Bisher wurden lediglich zweifach aktivierte Reaktionen betrachtet, die durch Reduktion des Substrats induziert werden; im folgenden wird gezeigt, daß ETC S auch bei einer oxidativen Startreaktion auftreten kann.

Eine Lösung von [Pt^{II}Cl₄]²⁻ (0.0125 mol/L) in Gegenwart von NaCl (0.0342 mol/L) und HNO₃ (0.062 mol/L) zeigt bei 0°C in 30 min 1% Austausch mit radioaktivem Chlorid. Zusatz von katalytischen Mengen Ce^{IV} (5.5 × 10⁻⁴ mol/L) steigert den Austausch in 4 min auf 87%. Der hierfür vorgeschlagene Mechanismus (Schema 8) enthält eine Pt^{III}-Zwischenstufe^[47].



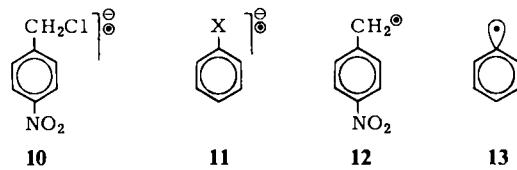
Schema 8. *Cl = ³⁶Cl.

Vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für SET und Substitution hängt es ab, ob $[Pt^{II}Cl_3(OH)]^{2-}$ als Nebenprodukt dieser Austauschreaktion erhalten wird.

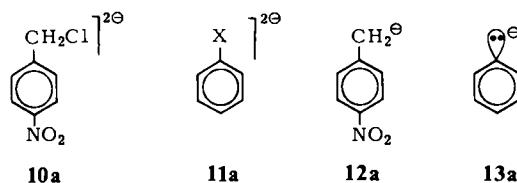
Als wesentliches Ergebnis ist festzuhalten, daß auch ein *oxidativ induzierter ETC-Mechanismus* möglich ist. Im übrigen wird dieses System auch durch Licht angeregt. Aus dem Befund, daß Thiosulfat die lichtkatalysierte Reaktion von I^- mit $[Pt^{II}Cl_4]^{2-}$ hemmt, wird auf Katalyse durch Pt^{III} geschlossen^[102]. Möglicherweise ergibt eine eingehende Untersuchung anderer anomaler Ligandaustausch-Reaktionen^[76, 77] an Pt^{II} -Komplexen weitere Beispiele für den oxidativen ETC-Mechanismus.

Auch bei organischen Systemen können aktive Spezies sowohl durch Anlagerung als auch durch Abspaltung eines Elektrons erzeugt werden.

Beim $S_{RN}I$ -Mechanismus sind die aktiven Spezies entweder vom Typ 10 oder 11 oder vom Typ 12 oder 13.

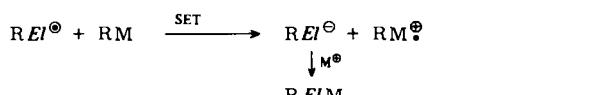
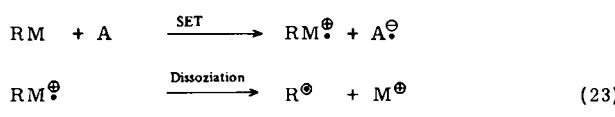


Um diese Spezies durch Oxidation zu erhalten, muß von den Dianionen 10a und 11a oder dem sp^3 -Carbanion 12a und dem sp^2 -Carbanion 13a ausgegangen werden.



Die Erzeugung organischer Dianionen in Lösung ist im allgemeinen schwierig^[103]. In aprotischen Solventien lassen sie sich aber relativ leicht elektrochemisch gewinnen^[22a]. In Gegenwart eines Oxidationsmittels (z. B. auch Photonen, vgl. Abschnitt 6.1.2) können Dianionen eine oxidativ induzierte ETC-Reaktion auslösen.

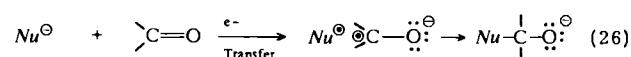
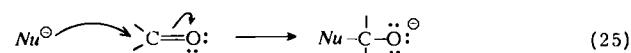
Carbanionische Zwischenstufen haben Bedeutung für die gesamte Organische Chemie^[104]. Außer in Sonderfällen^[105] existieren sie jedoch nicht als freie Spezies, sondern sind durch Ionenpaarbildung^[106] oder Solvatation^[107] stabilisiert (Übersicht über Vorstufen für Carbanionen siehe^[108]). Die Diskussion soll auf das Beispiel in Schema 9 beschränkt bleiben, auf das der oxidative ETC-Mechanismus bisher nicht angewendet wurde.



Schema 9. El = elektrophiles Zentrum; A = Elektronenacceptor (evtl. identisch mit El); M = Metall oder MgX ; R = Carbanion-Vorstufe.

Hier wird auf katalytischem Wege (chemisch oder photolytisch) eine Kettenreaktion induziert.

Zwischen den ETC-Varianten DAISET, d. h. der doppelten Aktivierung durch Ein-Elektronen-Transfer, und „SAISET“^[110] sollte klar unterschieden werden. Zum Beispiel haben geringe Verunreinigungen des Magnesiums starken Einfluß auf die Kinetik der Reaktion zwischen Grignard-Reagentien und Aldehyden oder Ketonen^[110]. Zur Rationalisierung solcher Beobachtungen hat House^[111] den folgenden Mechanismus vorgeschlagen: Einstufige nucleophile Addition (Rk. 25) und zweistufiger Elektronen-Transfer (Rk. 26).



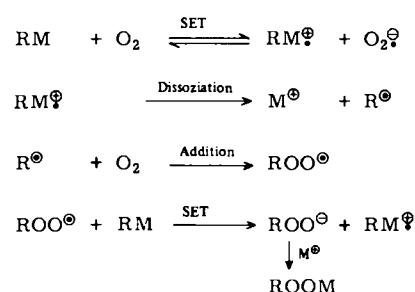
Dieses Reaktionsschema (vgl.^[112]) entspricht einer Konkurrenz zwischen nucleophiler Addition und reduktivem SAISET-Mechanismus; d. h., durch Einfang eines Elektrons wird eine besondere Reaktivität der Carbonylgruppe hervorgerufen. Die meisten elektrochemisch induzierten Reaktionen^[109] sind von diesem Typ. Die Befunde von House könnten aber ebenso auf einen oxidativen DAISET-Mechanismus zurückgeführt werden; hierzu ist in Reaktion (24) $El = C=O$ zu setzen^[112]. Ähnlich wird auch die Bildung der Grignard-Reagentien aus Magnesium und Alkylhalogenid durch Oxidationsmittel katalysiert^[113, 114] und durch Bestrahlung beeinflußt^[114a] und kann daher als oxidative DAISET-Reaktion gelten. In diesem Falle wären Rückschlüsse auf die heterogene Katalyse in Lösung möglich^[115].

Auch bei der Autoxidation von Boranen wurde der oxidative ETC-Mechanismus bisher nicht diskutiert, sondern ein Kettenmechanismus^[108b, 116], wie er ähnlich für die Autoxidation anderer Organoelement-Verbindungen gilt^[117].

Auch die „bimolekulare homolytische Substitution am Metall“ beruht auf diesem Reaktionstyp:



Der Kettenmechanismus für die Autoxidation ist wahrscheinlich richtig; bei der niemals in Betracht gezogenen ETC-Alternative (Schema 10) entfällt der S_{H2} -Schritt.



Schema 10.

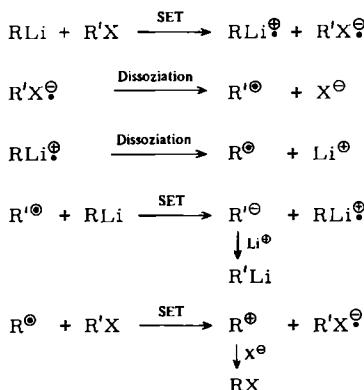
[*] SAISET: „Single Activation Induced by Single Electron Transfer“.

Die Diskussionen über dieses Problem sind irreführend, wenn sie nahelegen, daß S_{H2}- und Elektronen-Transfer-Mechanismus sich nur durch den Grad der Ladungstrennung im Übergangszustand unterscheiden^[118]; vielmehr greift ROO[−] während des ETC-Prozesses ein weiteres Metallzentrum an.

Die Möglichkeit des ETC-Mechanismus wird auch bei der Interpretation von CIDNP-Resultaten vernachlässigt. So kann man in einer Zusammenfassung über die CIDNP-Theorie^[119] lesen, daß bei der Reaktion zwischen *tert*-Butyllithium und *n*-Butyliodid bei −70 °C kein CIDNP-Effekt beobachtet wurde. Es trat zwar rascher Halogen-Metall-Austausch, aber keine CC-Kupplung auf^[120]. Daraus wird geschlossen, daß – im Gegensatz zu früheren Berichten^[121] – beim Austausch



keine Elektronenübertragung stattfindet. Bei dieser Argumentation wird jedoch die ETC-Alternative nicht berücksichtigt. Elektronen-Transfer und nachfolgende Kettenre-



Schema 11. Andere Möglichkeit: S_{H2}-Reaktion von R[·] mit R'X (siehe [304]).

aktion führen in diesem Fall zur Relaxation der ursprünglichen Polarisation (Schema 11).

6. Mehr über das ETC-Konzept

6.1. Die erste Aktivierung

6.1.1. Quantitative Abschätzung

Die erste Aktivierung beim ETC-Mechanismus wurde definiert als Übertragung eines einzelnen Elektrons auf das zu aktivierende Substrat oder als dessen Entfernung aus dem Substrat.

Die reduktive Aktivierung kann die Reaktivität eines Moleküls drastisch erhöhen; in Tabelle 4 sind Beispiele zusammengestellt. Es gibt allerdings auch Systeme, deren Reaktionsverhalten sich durch Oxidation oder Reduktion kaum verändert. So ist bei V^{III} und V^{II} das Austauschvermögen für Wasser zwischen der Koordinationssphäre und der Lösung nahezu gleich^[122]. Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von Halogensilanen und -germanen haben gezeigt, daß deren Radikalionen weniger zur Dissoziation neigen als die der Halogenalkane^[123]. Einige molekulare Spezies sind über einen weiten Bereich von Oxidationsstufen inert gegenüber Dissoziation (Schema 12).

Merkwürdigerweise gibt es für organische Systeme nur wenige theoretische Arbeiten über die Abhängigkeit der Reaktivität von der Oxidationsstufe. Nach einem einfachen Ansatz werden Moleküle mit stark antibindendem LUMO durch Reduktion dissoziativ aktiviert, Moleküle mit stark bindenden HOMO dagegen leicht oxidativ aktiviert^[137–139]. Diese Aussagen allein reichen allerdings nicht aus. Das SCF-X_α-Molekülorbital-Rechenverfahren könnte als Ausgangspunkt für detailliertere Untersuchungen dienen (vgl. [140]).

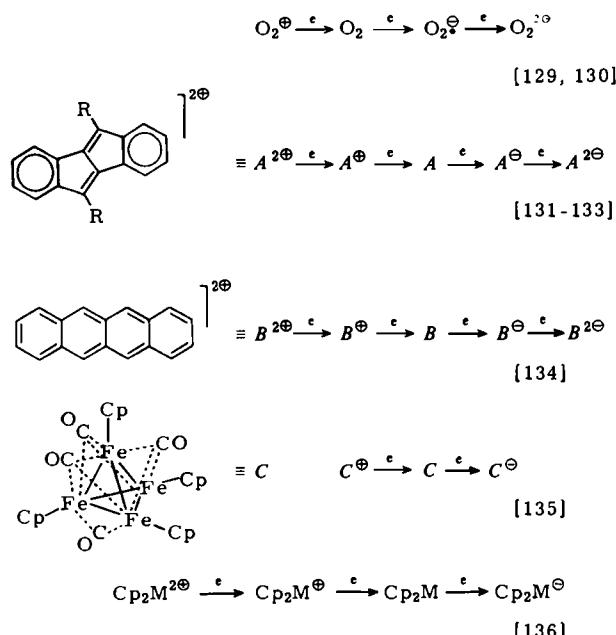
Tabelle 4. Die erste Aktivierung beim ETC-Mechanismus.

Reaktionstyp	$k(M^0)$	$k(M^{\ominus})$ [a]	Verh. [b]	Lit.
$[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3\oplus} + H_2O^{\bullet} \rightarrow [Cr^{III}(H_2O)_5H_2O^{\bullet}]^{3\oplus} + H_2O$	3×10^{-6}			[122]
$[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2\oplus} + H_2O^{\bullet} \rightarrow [Cr^{II}(H_2O)_5H_2O^{\bullet}]^{2\oplus} + H_2O$		10^8	10^{15}	[122]
$[Ru^{III}(H_2O)_6]^{3\oplus} + H_2O^{\bullet} \rightarrow [Ru^{III}(H_2O)_5H_2O^{\bullet}]^{3\oplus} + H_2O$	$< 10^{-6}$			[122]
$[Ru^{II}(H_2O)_6]^{2\oplus} + H_2O^{\bullet} \rightarrow [Ru^{II}(H_2O)_5H_2O^{\bullet}]^{2\oplus} + H_2O$		10	10^7	[122]
$PhCO_2^{\bullet}$	$\rightarrow CO_2 + Ph^{\bullet}$	$\approx 10^5$		[124]
$PhCO_2^{\ominus}$	$\rightarrow CO_2 + Ph^{\ominus}$	10^{-6}	10^{11}	[125]
	$\rightarrow PhC=CPh + CO$		[c]	[126]
	$\rightarrow PhC=CPh^{\bullet} + CO$		[d]	[127]
		$\approx 10^{-12}$		[127]
		10^3	10^{15}	[127]

[a] Reduzierte Form. [b] $k(M^0)/k(M^{\ominus}) < 1$: reduktive Aktivierung; $k(M^0)/k(M^{\ominus}) > 1$: oxidative Aktivierung. Weitere Beispiele für reduktive Aktivierung siehe [128]. [c] Thermische CO-Abspaltung bei 150 °C. [d] Lebensdauer des Ausgangsradikals bei −90 °C: 20 min.

6.1.2. Das Photon als chemisches Reagens

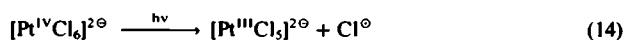
Kochi hat auf die Gleichwertigkeit der Begriffe „Charge-Transfer“ (organisches Vokabular) und „Elektronen-Transfer“ (anorganisches Vokabular) hingewiesen^[108c]. Ein Blick in die organisch-chemische Literatur zeigt, daß zwar die Säure/Base-Eigenschaften von Verbindungen in angeregten Zuständen häufig untersucht worden sind^[141], das Redoxverhalten jedoch kaum (Ausnahmen siehe^[142]). In Übersichtsbeiträgen^[143] haben Balzani et al. einige sehr wichtige Feststellungen für anorganische Systeme getroffen: Spezies in angeregten Zuständen können durch bimolekulare Prozesse einschließlich Elektronen-Transfer in den Grundzustand zurückkehren; außerdem können Moleküle im angeregten Zustand bessere Oxidations- und bessere Reduktionsmittel sein als im Grundzustand.



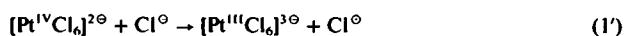
Schema 12. Cp = Cyclopentadienyl, M = Ni oder V.

Der elektronisch angeregte Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridyl}$) kann beispielsweise Wasser sowohl reduzieren als auch oxidieren^[144]. Diese besondere Reaktivität erklärt zum Teil das enorm gestiegene Interesse an der Photochemie solcher Komplexe und an deren Rolle als mögliche Katalysatoren für die Umwandlung von Licht in chemische Energie^[145].

Um ein Elektron aufzunehmen oder abzugeben, muß das Molekül im elektronisch angeregten Zustand eine längere Lebensdauer als $10^{-9}\text{--}10^{-10}$ s haben^[143c]. Diese Voraussetzung wird zwar von organischen Molekülen, nicht jedoch von den meisten Metallkomplexen erfüllt. Hierzu liefert das ETC-Konzept einen ergänzenden Beitrag. Falls der erste Elektronen-Transfer wegen der kurzen Lebensdauer im angeregten Zustand nur eine niedrige Primärquantenausbeute hat, aber eine ausreichend lange Kette induzieren kann, gewinnen normalerweise vernachlässigbare chemische Reaktionen an Bedeutung. So wurde zum Beispiel ein großer Teil der photochemischen Reaktivität von $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2-}$ -Komplexen dadurch verständlich (siehe^[146d], dort S. 227), daß Reaktion (14) als Primär-schritt der lichtinduzierten Austauschreaktion angenommen wird.



Die Hypothese



gutes Oxidationsmittel
im angeregten Zustand



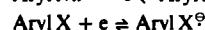
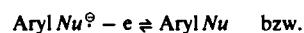
ist wahrscheinlich deshalb nicht formuliert worden^[146], weil eine unzureichende Lebensdauer des angeregten Zustandes vorausgesetzt wurde. Der Befund, daß bei Kurzzeit-Photolyse ein Zusatz von X^- das Auftreten des Transienten beschleunigt^[148], legt eine Überprüfung der Mechanismen in der Photochemie von Pt^{IV} nahe. Dies gilt auch für viele andere photochemische Reaktionen; der als „induzierte Homolyse“ interpretierte Schritt könnte ebenso als ein durch SET im angeregten Zustand induzierter Bindungsbruch angesehen werden, der eine Reaktionskette auslöst. Diese Alternative sollte besonders dann ins Auge gefaßt werden, wenn sich zwischen den Reaktanden CT-Komplexe bilden^[147, 148].

Das Photon hat die für mechanistische Untersuchungen vorteilhafte Eigenschaft, daß es wegen der kurzen Lebensdauer angeregter Zustände im wesentlichen nur einen Ein-Elektronen-Austausch zwischen dem Redoxpaar zuläßt. Eine weitere günstige Eigenschaft des Photons ist sein Verschwinden nach der Induktion der Reaktion. Rückstände „normaler“ chemischer Reagentien können die Reaktionskette verkürzen. Es wäre allerdings möglich, daß das Zusammenwirken der Kriterien (Abschnitt 3.14) wie etwa „Absangen der Radikale + Photostimulation“ versagt. Man kann sich Spezies vorstellen, deren Lebensdauer im angeregten Zustand für einen Elektronen-Transfer nicht ausreicht oder deren Anregungsenergie außerhalb des zugänglichen Bereiches liegt.

Auch die Kombination von Photo- und Elektrochemie erweitert den Anwendungsbereich des Photons als chemisches Reagens^[149].

6.2. Die zweite Aktivierung

Die Frage, ob sich eine Reaktionskette bildet oder nicht, ist sehr schwer zu beantworten. Savéant et al.^[21b] haben dazu auf die Bedeutung des Verhältnisses E_2^0/E_1^0 hingewiesen: E_2^0 und E_1^0 sind die Standardpotentiale für die Reaktionen



(siehe dazu Schema 1). Die Kenntnis dieses Verhältnisses reicht jedoch zur Beantwortung der Frage nicht aus:

Savéant et al. haben später gezeigt, daß dieses Kriterium bei der $\text{S}_{\text{RN}1}$ -Reaktion von Halogenbenzolen und -pyridinen nicht erfüllt sein muß^[21d].

Bei Isotopenaustauschreaktionen (Abschnitt 4.1) ist $E_2^0 = E_1^0$.

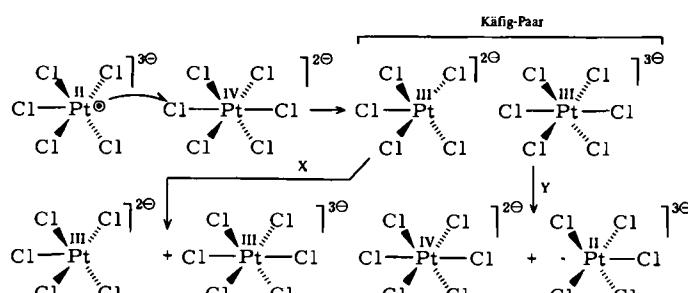
Die meisten tabellierten Daten^[150] stammen aus Messungen der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und nicht des tatsächlichen Standardpotentials. Die Verwendung der $E_{1/2}$ -Werte

ist jedoch problematisch: So sind $E_{1/2}$ -Werte *p*-substituierter Benzylchloride nicht mit der Bildungstendenz entsprechender Benzylradikale korreliert. Die Diskrepanzen können recht groß sein; beispielsweise hat Flesia^[151] vor kurzem aus $E_{1/2(\text{Red})}$ von *p*-Nitrobenzylchlorid und $E_{1/2(\text{Ox})}$ von Thiophenolat errechnet, daß in Lösung nur 10^{-18} mol/L *p*-Nitrobenzylchlorid-Radikal anion vorliegen. Dieser Wert ist wahrscheinlich viel zu klein. Das Beispiel verdeutlicht jedoch, daß sehr geringe Mengen der aktiven Spezies für das Zustandekommen des ETC-Prozesses ausreichen. Offenbar fehlt eine semi-empirische Rechenmethode^[152], mit der aus Halbstufenpotentialen die Standardpotentiale erhalten werden können; weiterhin ist ungewiß, welche Faktoren zur Stabilisierung von Radikalen führen^[153, 154]. Dies alles zeigt, daß die eingangs gestellte Frage am besten durch das Experiment entschieden wird.

6.3. SET-Mechanismus oder S_N2-Reaktion?

Die „Retro-CIDNP“-Alternative

Von Flesia^[151] stammt ein provokatives Modell zur mechanistischen Vereinheitlichung von SET- und S_N2-Reaktionswegen. Nach diesem Modell verlaufen S_{RN1}- und S_{N2}-Reaktionen fast gleich. Beide Male gibt das Nucleophil zunächst ein Elektron an das elektrophile Zentrum ab, daraufhin findet die Entscheidung zwischen S_{RN1}- und S_{N2}-Mechanismus innerhalb des Radikalpaars statt. Rekombination der beiden Radikale im Käfig (Y) führt zum normalen S_N2-Prozeß, Trennung der Radikale (X) und anschließender Start einer Kette zum S_{RN1}-Mechanismus. Für die durch [Pt^{II}Cl₄]²⁻ katalysierte Austauschreaktion an [Pt^{IV}Cl₆]²⁻ wäre dieses Verhalten nach Schema 13 zu formulieren.

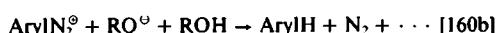


Schema 13. Es folgen die Schritte (2'), (3'), ... (X, Y siehe Text).

Flesias Modell war Gegenstand heftiger Kritik von Seiten der Organischen Chemie^[155a]; es läßt sich aber als Arbeitshypothese verwenden. Das unterschiedliche Produktverhältnis bei einer chemischen Reaktion wird üblicherweise auf die Boltzmann-Verteilung auf die einzelnen Übergangszustände zurückgeführt; man erhält doppelt soviel Produkt A wie B, wenn der Unterschied $\Delta\Delta G^+$ zwischen den zu A und B führenden Prozessen etwa 400 cal/mol beträgt. Angesichts der Ergebnisse von Surzur et al.^[28] und Russell et al.^[45] muß man nun fragen, welche Faktoren bei der Konkurrenz zwischen einer Ketten- und einer Nicht-Kettenreaktion eine Rolle spielen und an welcher Stelle die Boltzmann-Verteilung zu berücksichtigen ist.

Unserer Meinung nach wird die Boltzmann-Verteilung – in Einklang mit Flesias Vorschlägen – an der Stelle im Reaktionsgeschehen wichtig, wo das Radikalpaar im Lö-

sungsmittelkäfig entsteht; wir fanden jedoch noch ein weiteres Argument. Man kann sich vorstellen, daß der ETC-Prozeß ein Phänomen in Erscheinung treten läßt, das zwar generell mit Austauschreaktionen verknüpft ist, jedoch wegen des Energieunterschiedes $\Delta\Delta G^+ \geq 3$ kcal/mol nur selten nachgewiesen werden kann. Dieser Effekt wird erst dann beobachtbar, wenn die so erzeugte „Verunreinigung“ eine Reaktionskette auslöst, die wesentlich effektiver ist als die normale Austauschreaktion. Eine „Verunreinigung“ kann entstehen, wenn entweder der Lösungsmittelkäfig eine genügende Diffusion des Primär-Radikalpaars erlaubt (SET findet über mehr als 10 Å hinweg statt), oder wenn die Bildung der Spezies durch einen Singulett-Triplett-Übergang gefördert wird. Dieses Phänomen ist bei Austauschreaktionen ständig anzutreffen und läßt sich als eine Art „Retro-CIDNP-Effekt“ bezeichnen. Von Kaptein et al.^[157a,b] sowie Closs et al.^[157c,d] stammt die Aussage, daß für jeden homolytischen Bindungsbruch eine Entfernung existiert, bei der ein Singulett-Triplett-Übergang möglich wird. Die beiden Zustände des Radikalpaars sind im allgemeinen voneinander separiert, und selbst bei optimalem Abstand ist ihre Mischung nur sehr schwach. Das CIDNP-Phänomen verstärkt diesen Effekt durch kernmagnetische Resonanz^[158]. Eine Verstärkung ist jedoch nach unserer Meinung auch durch Bildung einer Kette möglich, wenn die Kettenlänge groß genug ist, um die Differenz $\Delta\Delta G^+$ zu kompensieren. Wir wollen dies als „Retro-CIDNP-Effekt“ bezeichnen, denn hier findet der S-T-Übergang bei der *Bildung* der Bindung statt. Wegen des Kettenmechanismus ist es allerdings schwierig, den Effekt durch NMR-Messungen nachzuweisen. Der Einfluß entsprechend starker magnetischer Felder^[159] auf chemische Reaktionen^[7, 8a] sollte es jedoch ermöglichen, diese Hypothese zu bestätigen oder zu widerlegen. Die richtungsweisende Übersicht von Sagdeev et al.^[30] könnte dazu dienen, die optimalen experimentellen Bedingungen (Temperatur, Viskosität des Lösungsmittels) für die Demonstration magnetischer Effekte auf S_{RN1}-Reaktionen auszuwählen. Als Alternative hierzu könnte man prüfen, ob eine der von Sagdeev et al. hauptsächlich untersuchten Reaktionen



tatsächlich nach einem ETC-Mechanismus verläuft.

Obwohl man weiß, daß Carbanionen^[161], Trimethylsilyl-^[162], Trialkylgermyl-^[163c] und Trialkylstannyl-Anionen^[163a,b] ausgezeichnete Elektron-Transfer-Reagentien sind, ist lediglich für die beiden letztgenannten Anionen ein S_{RN1}-Mechanismus vorgeschlagen worden. Nach Quintard, Pereyre et al.^[46, 163] konkurrieren bei



eine S_{RN1}-Reaktion (mit geringer Kettenlänge), und ein klassischer Halogen-Metall-Austausch (möglicherweise noch andere Mechanismen). Eine derartige Konkurrenz wurde auch bei der Reaktion zwischen Brom- oder Iodbenzol und R₃GeLi beobachtet^[163c].

Begrüßenswert wäre insbesondere ein Experiment, mit dem sich das Problem „SET-Mechanismus oder S_N2-Reak-

tion“ vom Gebiet der Semantik in das der experimentell beantwortbaren Fragen überführen ließe. Untersuchungen über die Rolle der Spin-Bahn-Kopplung^[164] bei bimolekularen Reaktionen könnten Aufschluß über Bewegungsvorgänge der molekularen Spezies innerhalb und außerhalb des Lösungsmittelkäfigs^[165] und ihr Verhalten beim Stoßprozeß geben^[166].

6.4. Experimentelle Probleme bei der Untersuchung von ETC-Prozessen

Wie kann man nun den Anteil der einzelnen Prozesse an der Gesamtreaktion bestimmen? Es müssen hier zwei Probleme von stark unterschiedlichem Schwierigkeitsgrad gelöst werden. Zunächst ist qualitativ zu ermitteln, ob die Gesamtreaktion simultan über zwei Mechanismen verläuft (vgl. [108f, 167]). Danach ist quantitativ der Anteil jedes Mechanismus unter variierenden Bedingungen abzuschätzen; eine Betrachtung der Grundlagen des ETC-Konzepts (Abschnitt 6.1) zeigt sogleich, wie mühevoll diese Aufgabe ist.

Zwei Beispiele sollen die Schwierigkeiten verdeutlichen, die bei Anwendung des Konzepts von Inhibitoren und Katalysatoren auftreten können. Bei Studien über Austauschreaktionen an Pt^{IV} wurde die Unterdrückung lichtinduzierter Substitutionsreaktionen an [PtBr₆]²⁻ und [PtI₆]²⁻ durch [IrCl₆]²⁻ geprüft. In Gegenwart von Iodid verschwand das Spektrum von [IrCl₆]²⁻ rasch; die Inhibitor-Eigenschaften blieben aber erhalten^[168]. [IrCl₆]²⁻ wird zwar häufig zur Unterdrückung des ETC-Mechanismus bei Reaktionen vom Typ Reduktive Eliminierung/Oxidative Addition gebraucht^[95, 169], doch fragt man sich, ob es die ETC-Reaktion wirklich vollständig verhindert^[108f]. Das auszutauschende Nucleophil fungiert oft selbst als Reduktionsmittel. In der ursprünglichen Arbeit von Taube et al.^[47a] war die Konzentration des Nucleophils erheblich geringer als die des Komplexes (z. B.: [PtCl₆]²⁻ 0.039 mol/L; Cl⁻ 0.0087 mol/L); hier war die Verwendung eines Inhibitors sinnvoll. Bei den meisten späteren Untersuchungen war die Konzentration des Nucleophils jedoch wesentlich höher; so haben Poë et al.^[95b] in einem typischen Ansatz eine Lösung benutzt, die 9 × 10⁻⁵ mol/L [PtBr₆]²⁻, 5 × 10⁻² mol/L I⁻ und 8 × 10⁻⁶ mol/L [IrCl₆]²⁻ enthielt. Ein anderes Beispiel hierfür stammt von Elding et al.^[91]. Sie fanden, daß die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion durch Zusatz geringer Mengen Fe^{III} nicht beeinflußt wird. Macht man sich klar, daß hier ein großer Überschuß des Reduktionsmittels Pt^{II} vorhanden ist, dann ist die Folgerung zumindest fraglich, daß der Mechanismus der Dunkelreaktion wahrscheinlich nicht durch eine Pt^{III}-Katalyse beschrieben werden kann^[91].

Ein zusätzliches Problem besteht darin, daß solche Inhibitoren unerkannt im Reaktionsgemisch vorhanden sein können: Auf die Anwesenheit von Br₂ in käuflicher Bromwasserstoffsäure hat Dreyer^[51] hingewiesen, und nach Grinberg et al.^[170] gibt der Komplex [Pt^{IV}X₆]²⁻ unter bestimmten pH-Bedingungen X₂ an die Lösung ab.

Ebenso ist die präzise Bestimmung von Quantenausbeuten bei photostimulierten ETC-Reaktionen recht mühevoll. Stranks und Yandell^[80] fanden, daß der Lichtintensitätsexponent sich von 0.5 auf 0.7 erhöhen kann, wenn Verunrei-

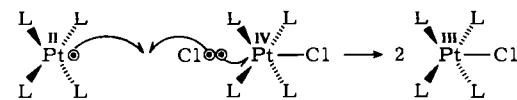
nigungen selbst nur in Konzentrationen von μmol/L vorliegen.

6.5. Anwendungsbereich des ETC-Konzepts

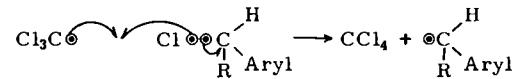
6.5.1. Mehr über Kettenreaktionen

Nach Cottons und Wilkinsons verallgemeinerter Definition^[171] sind Komplexe geladene oder ungeladene Spezies, in denen ein Zentralatom von einer Anzahl von Atomen oder Liganden umgeben ist. (Nach dieser Definition ist CH₄ ein Komplex.) Die Definition läßt sich gut benutzen, um den Anwendungsbereich von ETC S zu untersuchen.

Da wir in dieses Konzept so viel molekulare Spezies wie möglich einbeziehen möchten, ist zunächst eine Anmerkung zur Nomenklatur nötig. In anorganisch-chemischer Bezeichnungsweise läßt sich ein Inner-Sphere-Redoxprozeß darstellen als



Ein organisch-chemisches Beispiel für eine S_{H2}-Reaktion ist^[108d, 172]



Eine Schwierigkeit bei der Übertragung der Inner-Sphere-Definition auf die S_{H2}-Reaktion kommt durch die Mehrdeutigkeit bei der Festlegung der Oxidationsstufe von Kohlenstoff zustande^[173]; daher sollen S_{H2}-induzierte Kettenreaktionen hier nicht besprochen werden.

Ein Formalismus, der sich sowohl für anorganische als auch für organische Komplexe eignet, muß folgende Größen berücksichtigen:

Die Koordinationszahl m, die Gesamtladung q und die Zahl der ungepaarten Elektronen s.

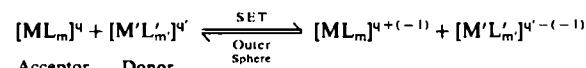
Der gleiche Formalismus dient zur Beschreibung von Elektronenacceptor- und Elektronendonator-Komplexen:



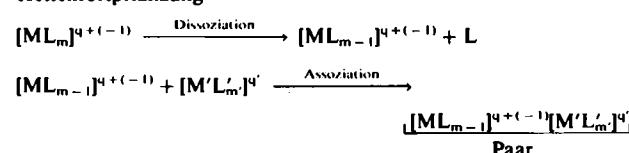
So gilt z. B. für CH₃S⁻: M' = C; L' = H, S; q = -1; s = 0.

Innerhalb dieser Konventionen läßt sich ein typischer S_{RN1}-Mechanismus nach Schema 14 beschreiben.

Startreaktion

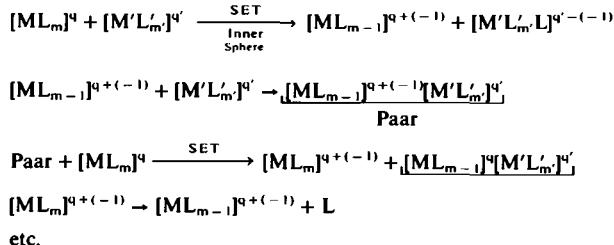


Kettenfortpflanzung



Schema 14.

Der Wert s muß für jeden Fall bestimmt werden, da sich wegen des Auffüllens von d-Orbitalen bei Übergangsmetallkomplexen Komplikationen ergeben können. Die Ausweitung des Konzepts von ungeladenen auf geladene Liganden ist leicht. Das allgemeine Schema 14 kann so modifiziert werden, daß es eine ETC-Reaktion mit Inner-Sphere-Ein-Elektronen-Transfer als Startreaktion enthält (Schema 15).



Schema 15.

Schema 15 gilt für den Fall, daß starke Primäraktivierung erforderlich ist; das Reduktionsmittel startet die Kette, die sich dann selbstständig fortpflanzt. Der verallgemeinerte oxidative ETC-S-Mechanismus (Abschnitt 5.2) kann analog formuliert werden.

Diese allgemeinen Mechanismen lassen sich nach Bedarf modifizieren; eine umfassende Untersuchung des ETC-Konzeptes könnte neuartige Kettenreaktionen oder deren Kombination erkennen lassen^[174]. Enzymatisch katalysierte Kettenreaktionen^[175] legen nahe, daß auch scheinbar einfache Reaktionen durch recht komplizierte Kombinationen von ETC-Mechanismen beschrieben werden müssen.

6.5.2. Die SET-Matrix

In einer Veröffentlichung, welche die Vereinheitlichung von S_N2- und SET-Mechanismus zum Ziele hat (vgl. Abschnitt 6.3), stellt Flesia^[151] eine sinnreiche Matrix vor, mit der sich die Möglichkeiten des Ein-Elektronen-Transfers zwischen organischen Spezies vorführen lassen. Figur 1 zeigt, wie eine solche Matrix für typische Fälle aus der Organischen Chemie durch das ETC-Konzept auf sämtliche molekulare Spezies erweitert werden kann. Im Prinzip kann von jeder in dieser Matrix beschriebenen Ein-Elektronen-Übertragung eine Reaktionskette mit der Möglichkeit eines ETC-Prozesses ausgehen. Bei organischen Reaktionen ist bisher nur in den beiden Fällen



der ETC-Mechanismus bewiesen worden.

6.5.3. Beziehungen zwischen Elektronenkonfiguration und Reaktivität bei Übergangsmetallkomplexen

Will man voraussagen, für welche Übergangsmetallkomplexe eine Austauschreaktion vom ETC-Typ zu erwarten ist, muß man viele Faktoren berücksichtigen. Zunächst sollten die Substrate verdrängungs-inert sein, d. h. der Austausch sollte so langsam ablaufen, daß alternative Mechanismen möglich werden. Die Zwischenstufe mit höherer oder niedrigerer Oxidationsstufe muß bezüglich des Austauschs sehr viel labiler als das Substrat sein; auch sollte die Redoxreaktion des Substrats mit der Zwischen-

Ladung und Spin	4- d p	3- d p	2- d p	1- d p	0 d p	1+ d p	2+ d p	3+ d p	4+ d p
4-	d								
3-	d 1 2 p 3 4							5	
2-	d p 6 7 8							9	
1-	d p		10						
0	d p	11 12							
1+	d p	13 14 15 16 17 18 19 20							
2+	d p	21 22 23 24 25 26 27					28		
3+	d p						29	30	
4+	d p						31 32	33	34

Fig. 1. Matrix, welche Möglichkeiten für SET-Reaktionen zwischen Molekülen und Komplexen aufzeigt (Vollständigkeit ist nicht angestrebt). d bedeutet diamagnetische, p paramagnetische Spezies. Für anorganische Moleküle und Komplexe stammen die Daten aus [176]. Die Zahlen in den Kästchen beziehen sich auf die unten zusammengestellten Beispiele (Nummer, Donor + Acceptor, Literaturzitat). Im eingerahmten Bereich befinden sich Beispiele aus der Organischen Chemie.

- 1: $[\text{W}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$ [177]
- 2: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$ [177]
- 3: $[\text{W}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ [177]
- 4: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ [178]
- 5: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(4,4'\text{-bpy})]^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ [179]
- 6: $[\text{W}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$ [177]
- 7: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$ [180]
- 8: $[\text{IrCl}_6]^{3-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$ [181]
- 9: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$ [182]
- 10: $[\text{MnO}_4]^{2-} + [\text{MnO}_4]^{-}$ [183]
- 11: aromatisches Dianion + assoziiertes Radikal anion [184]
- 12: Perylen-Radikal anion + Perylen-Radikal anion [185]
- 13: Perylen-Dianion + ρ -Dichlorbenzol [186]
- 14: Radikal anion + neutrales paramagnetisches Moleköl [187, 188]
- 15: R, N + Trinitrobenzol [189]
- 16: 1-Ethyl-4-methoxycarbonylpyridyl-Radikal + 4-Nitrobenzylchlorid [190]
- 17: Phenolat-Ion + Phenoxyl-Radikal [191a]
Kupplung von Radikalen mit Nucleophilen [191b]
- 18: Naphthalin-Radikal anion + Alkyl-Radikal [192]
- 19: Prinzip in [193] angegeben; konkretes Beispiel fehlt
- 20: $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2 + m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ [194]
- 21: Carbanion + [Aryl, I]⁺ [195]
- 22: Naphthalin-Radikal anion + 4-substituierte 1-Methyl-pyridiniumhalogenide [196]
- 23: N-Methylcarbazol + Tropylium-tetrafluoroborat [197]
- 24: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})_2 + 4\text{-Cyan-1-methylpyridiniumiodid}$ [196]
- 25: Halogenid-Ionen + Perylen-Radikalkation [198]
- 26: aromatisches Radikal anion + Benzoylperoxid [199]
- 27: ArylH + ArylH⁺ [200]
- 28: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [201]
- 29: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ [202]
- 30: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ [203]
- 31: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{Ru}(\text{ND}_3)_6]^{3+}$ [204]
- 32: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [205]
- 33: $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [206]
- 34: $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ [207]

stufe so rasch erfolgen^[82], daß eine Kettenreaktion in ausreichendem Maße zustande kommt. Schließlich sind die relativen Stabilitäten der Oxidationsstufen^[208] für Start- und Abbruchreaktionen wichtig. Als Basis für eine Klassifizierung dienen zunächst die Elektronenkonfigurationen und die formale Ladung des Reaktionszentrums. Redoxpotentiale und Geschwindigkeit des Redoxprozesses werden häufig stark von der Art der Liganden beeinflußt^[82].

Das einfachste Verfahren zum Auffinden derjenigen Übergangsmetalle, bei denen ETC S auftreten kann, ist das „Angular Overlap“-Modell^[210]. Hierbei muß beachtet werden, daß die Labilität einer Abgangsgruppe sehr von ihren Eigenschaften abhängt; die Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch von X durch H₂O variieren beim Komplex [Co(NH₃)₅X]⁺ um mindestens fünf Größenordnungen^[209]. Die folgenden Ausführungen können daher nur einen Anhaltspunkt bieten.

Das Angular-Overlap-Modell^[210] dient zur groben Abschätzung der d-Orbitalenergien für den Grund- (O_h) und den Übergangszustand (D_{3h} oder D_{4h}) einer dissoziativen Substitution. Ist die Differenz der beiden Energien geringer als ein vorgegebener Wert, so wird der Komplex als „labil“ angesehen. Purcell et al.^[210a] haben dieses Prinzip auf die dissoziative Substitution von oktaedrischen Komplexen angewendet und die in Tabelle 5 zusammengestellten Ergebnisse gefunden. Für unsere Zwecke läßt sich Tabelle 5 sehr einfach nutzen: Wenn man bei der Addition eines Elektrons an einen inerten Komplex eine labile Konfiguration erhält, ist ein reduktiver ETC-S-Prozeß möglich. Das umgekehrte Argument gilt für oxidative ETC-S-Prozesse.

Tabelle 5. Elektronenkonfigurationen und Labilität bei oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen (siehe [85a], S. 720). l.s.= „low spin“, h.s.= „high spin“.

Konfiguration	Übergangszustand oder Zwischenprodukt		
	C _{4v} tetragonal- pyramidal	D _{3h} trigonal- bipyramidal	
d ⁰ , d ¹ , d ² , d ³	inert	inert	
d ⁴ , d ⁵ , d ⁶	l.s.	inert	
	h.s.	labil	
d ⁷	l.s.	labil	inert
	h.s.	labil	labil
d ⁸		labil	inert
d ⁹ , d ¹⁰		labil	labil

d³-Systeme wie V^{II}, Nb^{II}, Ta^{II}, Cr^{III}, Mo^{IV}, W^{IV}, Mn^{IV}, Re^{IV} und Ir^{VI} sind aussichtsreiche Kandidaten für reduktive ETC-S-Reaktionen. Bei der d⁴-Konfiguration sind diejenigen Liganden bevorzugt, die den high-spin-Zustand begünstigen (Tabelle 5). Der Quintett-Zustand der leichteren d⁴-Elemente führt in der Tat zu extrem labilen Komplexen, besonders im Fall von Cr^{II}. Es gibt zahlreiche Beispiele von Austauschreaktionen an Cr^{III}, die durch Cr^{II} katalysiert werden^[211], unter anderen auch das Verfahren, unlösliches, wasserfreies CrCl₃ durch Zusatz eines Reduktionsmittels (SnCl₂, Zn oder Cr^{II}) in Wasser zu lösen^[171b]. Da Δ₀ bei den schwereren Homologen einer Elementgruppe zunimmt, sind diese oktaedrischen d³-Komplexe (mit den oben kursiv gedruckten Elementen) nicht mehr so gut für ETC-S-Reaktionen geeignet. Außerdem tauschen beispielsweise V^{II}- und V^{III}-Ionen Wasser etwa gleich schnell aus^[122].

Die d⁶-low-spin-Konfiguration in Mn^I, Re^I, Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}, Ni^{IV}, Pd^{IV} und Pt^{IV} bietet sich ebenfalls für reduktive ETC-S-Prozesse an (Tabelle 5). Wegen des low-spin-Zustandes sind hierfür besonders Organometall-Derivate der leichteren Elemente sowie Komplexe der schwereren Elemente mit „schwachen“ Liganden geeignet. Es ist ermutigend, daß Pt^{IV} und Rh^{III} von der groben Angular-Overlap-Näherung als mögliche ETC-S-Kandidaten vorhergesagt werden. Reduktives ETC-Verhalten wurde

(wenn auch unterschiedlich interpretiert) für Co^{III}[212-215], Ir^{III}[216], Rh^{III}[86, 217-220] und Pt^{IV} (vgl. Abschnitt 4) gefunden.

Bei mehr als sechs d-Elektronen würde ein oktaedrischer Komplex die 18-Elektronen-Regel verletzen, dies findet nur in Ausnahmefällen statt^[221].

Für oxidative ETC-Reaktionen sagt Tabelle 5 lediglich oktaedrische d⁸-Komplexe als mögliche Kandidaten vorher (z. B. Ni^{II}).

Für quadratisch-planare Komplexe ist das Angular-Overlap-Modell weniger gebräuchlich, weil hier nur selten ein dissoziativer Mechanismus wirksam ist. Man kann vermuten, daß reduktive ETC-Reaktionen bei d⁸-Konfiguration (Rh^I, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Au^{III}) möglich sind; für Au^{III} ist dieser Mechanismus nachgewiesen (Abschnitt 5.1). Gleichermaßen kann man auch oxidative ETC-S-Reaktionen für die d⁸-Komplexe erwarten. Hier dient das in Abschnitt 5.2 beschriebene Verhalten von Pt^{II}-Komplexen als Anhaltspunkt.

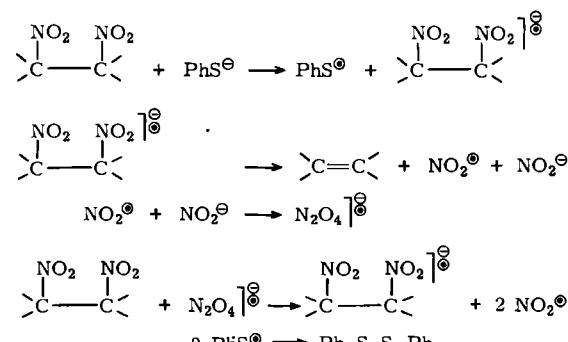
Interessant wären Daten von Komplexen mit höheren Koordinationszahlen; es ist bekannt, daß etwa [Mo^V(CN)₈]³⁻ photochemisch mit Quantenausbeuten > 1 reagiert^[222].

Im vorigen Abschnitt wurde mit Absicht die Diskussion von Organoübergangsmetall-Reaktionen ausgespart. Einige neuere Beispiele weisen darauf hin, daß der ETC-Mechanismus auch hier angewendet werden kann^[45, 223, 224]. Die oft stark polarisierbaren Organometall-Verbindungen^[225] dürften sich als gute Donoren^[226] beim ersten ETC-Schritt verhalten (z. B. bei oxidativen Additionen^[227]).

6.5.4. ETC E, A, Ra, Re, Ox

Die Bedeutung homolytischer Kettenreaktionen und katalytischer Redoxprozesse ist häufig betont worden^[224]. Aber selbst wenn diese Konzepte von großem Wert für das Verständnis von Reaktionsmechanismen wären, so reichten sie vielleicht doch noch nicht für eine Gesamtbeschreibung aus. Beispielsweise wird auch in den besten neueren Übersichten zur Redoxaktivierung^[224, 228] nicht auf Kornblums Arbeiten zum S_{RN1}-Mechanismus hingewiesen. Im vorliegenden Beitrag wurde schon mehrfach demonstriert, wie aufschlußreich die Anwendung des ETC-Konzeptes auf sehr unterschiedliche Gebiete sein kann. Bisher wurde lediglich auf den ETC-S-Mechanismus eingegangen; um die Allgemeingültigkeit des Konzeptes zu zeigen, sollen auch Beispiele für ETC E (Eliminierung), A (Addition) und Ra (Umlagerung) vorgestellt werden (zur Klassifizierung siehe [14]).

Schema 16 zeigt ein typisches Beispiel für ETC E^[17, 229].

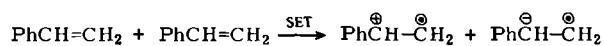


Schema 16.

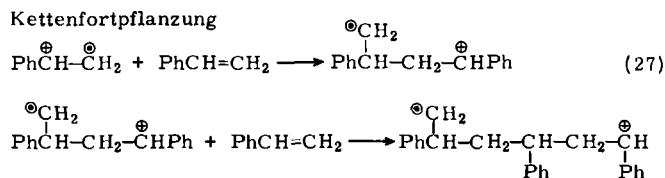
Mit diesem Verfahren sind auch sterisch stark gehinderte Alkene zugänglich; das Edukt durchläuft dabei einen reduktiven ETC-Prozeß. Beispiele für oxidative ETC-E-Reaktionen finden sich bei Organometall-Verbindungen.

Als Beispiel für ETC A könnte eventuell die Polymerisation von Styrol^[230] dienen (Schema 17).

Startreaktion



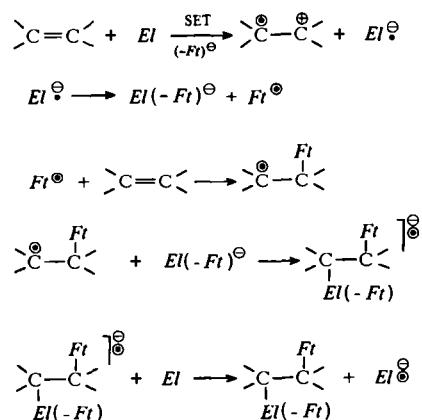
Kettenfortpflanzung



Schema 17. Der Prozeß wird durch Spuren von Oxidations- oder Reduktionsmitteln gefördert.

Es ist hier nur die Radikalkation-Kette wiedergegeben; sowohl die rasche Bildung^[139, 231] tetracyclischer Systeme aus anti-[2.2]Metacyclophan und Alkalimetall als auch das Verhalten „lebender Polymere“^[232] zeigt jedoch, daß sich gleichermaßen eine Radikal anion-Kette entwickeln kann. Ein ETC-A-Mechanismus erklärt außerdem, weshalb geringe Mengen O₂ die „spontane“ Styrolpolymerisation begünstigen; in Einklang damit liefern die photochemisch initiierte Reaktion und die thermische Polymerisation^[233] Produkte mit derselben Molekulargewichtsverteilung. Es ist sehr schwierig herauszufinden, ob die „spontane“ Polymerisation tatsächlich analog Reaktion (27) abläuft; die Reaktionsordnung^[234] für diese „spontane“ Kettenreaktion stimmt damit nicht überein.

Das ETC-A-Schema ist nicht auf Polymerisationen beschränkt. Die Aktivierung ungesättigter Reaktionszentren (C=C, C≡C, C=N, C—M, M=M,...) könnte man sich nach Schema 18 vorstellen.

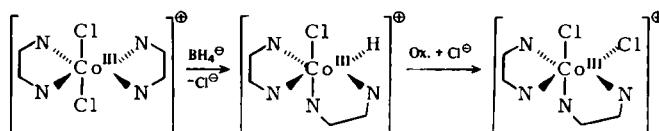


Schema 18. El: elektrophile Spezies; Ft: Molekülfragment.

An dieser Stelle sei festgehalten, daß die übliche Bezeichnung von Reaktionsmechanismen sich auf das stöchiometrische Resultat bezieht. Verwendet man eine Nomenklatur, die auf der „Bewegungsrichtung der Elektronendichte“ basiert, dann lassen sich z. B. Olefine allgemein als Nucleophile auffassen, die an ein elektrophiles Substrat ein Elektron abgeben können. Einseitig ETC-

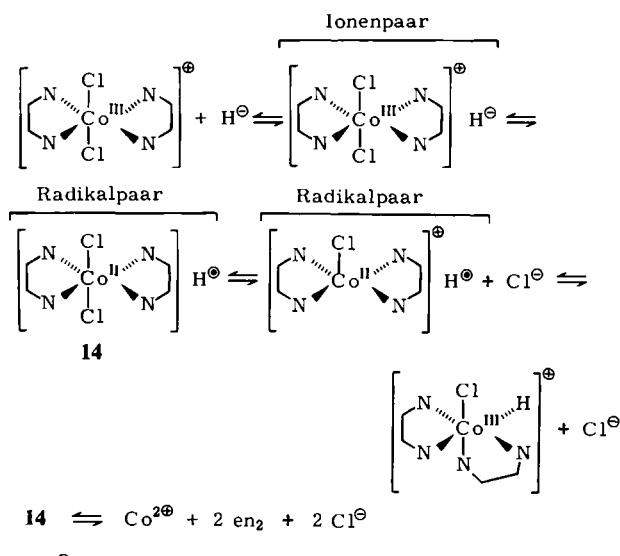
orientierte Chemiker werden nun versuchen, die Konkurrenz z. B. zwischen ionischer und radikalischer Addition von HBr an Olefine^[235] anhand des ETC-Konzeptes zu betrachten. Tatsächlich ist es leicht, einen ETC-Mechanismus zu formulieren, in dem als aktive Spezies HBr[?] fungiert, welches sich durch SET-Reaktion zwischen dem Olefin (Donor) und HBr (Acceptor) bildet. Man begegnet hier einem Problem, auf das bereits *Hoz* und *Bunnell*^[14] hingewiesen haben (vgl. Abschnitt 6.1.2): Plausible Startmechanismen können auf zwei Arten formuliert werden – über eine Absorption des Photons durch das Edukt (Iodbenzol) oder den CT-Komplex. Wann bewirkt nun das Photon direkt einen homolytischen Bruch der Bindung, und wann erzeugt es lediglich ein stark reduzierendes oder oxidierendes Teilchen, das seinerseits den Bindungsbruch induziert?^[236] Eine eindeutige Antwort auf diese Frage könnte die übermäßige Ausbreitung des ETC-Konzeptes auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen verhindern helfen. Im Prinzip sollte ein einfacher Vergleich der Elektronenaffinität des Acceptors mit dem Ionisationspotential des Donors zeigen, ob ein einleitender Ein-Elektronen-Transfer möglich ist^[237]. Dabei bleibt allerdings das Problem der Mindestanforderungen, das Schwellenproblem, zu lösen: Nach Berechnungen ausgehend von Halbstufenredoxpotentialen sind beim ersten Schritt der Reaktion zwischen *p*-Nitrobenzylchlorid und Thiophenolat nicht mehr als 10⁻¹⁸ mol/L Initiator spezies anwesend^[151] (vgl. aber Abschnitt 6.2). Dieses Schwellenproblem ist deshalb so wichtig, weil sonst bei Anwendung des ETC-Konzeptes kein Anlaß bestünde, an der Funktion der sehr schwachen Basen C—H und C—C als Elektronendonoren^[238] gegenüber geeigneten Oxidationsmitteln zu zweifeln. Schließlich wirft das Konzept des „Elektronendichte-Flusses“ auch das Problem des oxidativen oder reduktiven ETC-Mechanismus auf. Innerhalb dieses Konzeptes wird aus dem Beispiel für oxidative ETC-Reaktionen (Abschnitt 5.2) eine besondere Art reduktiver ETC-Reaktion: RMgX ist ein reduzierendes Teilchen, welches ein Elektron abgibt. Neu hieran ist, daß in diesem Falle das „Nucleophil“ durch SET aktiviert wird. Welcher Mechanismus herrscht nun vor, wenn sowohl das Nucleophil als auch das Elektrophil dissoziativ aktiviert werden können (RMgX oder RX)? Durch Zusatz von Reduktions- oder Oxidationsmittel kann vielleicht eine der beiden möglichen Reaktionsketten favorisiert werden. Unverständliche Organometall-Reaktionen^[239] können sich so im Lichte der ausgezeichneten Übersicht von *Emanuel* über die Selektivität bei chemischen Reaktionen und die Konkurrenz zwischen Kettenreaktionen^[240] interpretieren lassen.

Die Umlagerung von *trans*-[Co^{III}(en)₂Cl₂]⁺Cl⁻ zum *cis*-Isomer wird durch BH₄⁻ und ähnliche Reagentien katalysiert. Selbst in eiskalter wässriger Lösung ließ sich kein Hinweis auf einen Hydrid-Komplex erhalten^[241]. Austauschexperimente mit ³⁶Cl zeigten, daß lediglich einer der Chlorid-Liganden an der Reaktion teilnimmt (Schema 19).



Schema 19. Ox.-Oxidationsmittel.

1967 hat Gillard^[242] einen allgemeinen Mechanismus der alkalischen Hydrolyse und ähnlicher Reaktionen von Co^{III}-Komplexen vorgestellt. Anwendung auf die *trans-cis*-Isomerisierung führt zu Schema 20.



Schema 20.

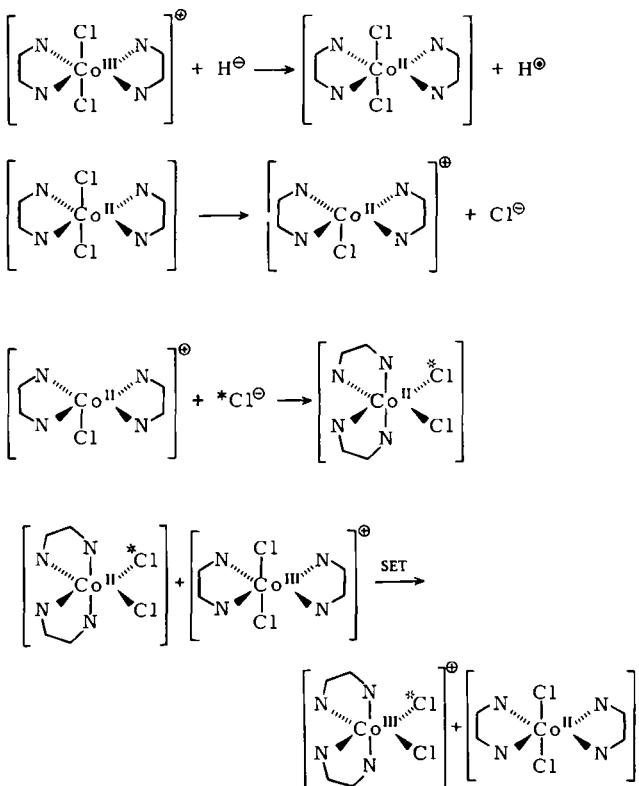
Bei Komplexen $[\text{Co}^{\text{III}}\text{XL}_5]^+$ mit nicht-chelatbildenden Liganden kann das Radikalpaar dissoziativ den Liganden L gegen X austauschen. Dieser allgemeine Mechanismus war in gewissem Sinne Vorläufer des ETC-S-Konzeptes. Das Problem der raschen Solvolysen der Co^{III}-Ligand-Bindung ist jedoch schwierig: Die Base kann ein Elektron abgeben und so die Bildung einer sehr labilen Co^{II}-Spezies bewirken, sie kann aber auch den Co^{III}-Komplex in seine konjugierte Base umwandeln, die dann für Substitution stark aktiviert ist^[209b]. Dieser Aspekt des ETC-Konzeptes könnte Anwendung bei Säure/Base-katalysierten Prozessen finden^[243]. Die Hydrolysegeschwindigkeit von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$ bleibt selbst durch große Mengen^[244] Cl^- , I^- oder HO_2^- unbeeinflußt, obwohl diese Spezies bessere Reduktionsmittel sind als OH^- ; daher wurde der Gillard-Mechanismus (Schema 20) entweder ganz außer acht gelassen^[245] oder nur mit einiger Skepsis betrachtet^[246]. Diese Hypothese verdient jedoch stärkere Beachtung und sollte nachgeprüft werden, z. B. durch Pulsradiolyse, die bereits zur Messung der Substituentenlabilität von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ^[247] benutzt wurde. Das stark polarisierbare Hydrid-Nucleophil scheint dagegen weniger als OH^- geneigt, ein acides Proton am Stickstoff anzugreifen.

Aus diesen Gründen schlagen wir als vorläufiges Modell den in Schema 21 gezeigten ETC-Ra-Mechanismus am Co^{III}-Komplex vor. (Es gibt Hinweise, daß einige NaBH_4 -Reduktionen radikalisch verlaufen^[248].)

Der Befund, daß nur ein Chlorid-Ligand ausgetauscht wird, setzt voraus, daß der abschließende Ein-Elektronen-Transfer schneller erfolgt als die Zweitsubstitution am labilen Co^{II}-Komplex. ETC-Ra-Reaktionen wurden bei der anodischen Reaktion von Enaminen^[249a] und bei der kathodischen Reaktion von Azobenzolen^[249b], Diethylmaleaten oder -fumaraten^[249c] und Thiophthalsäure-diphenylestern^[249d] beobachtet.

Die Reaktionstypen ETC Re und Ox beziehen sich auf SET-initiierte Kettenreaktionen, deren Gesamtstöchiome-

trie einer Reduktion^[250] oder Oxidation^[251] der Ausgangsverbindung entspricht (Übersichten siehe^[252]).



Schema 21. $*\text{Cl} = {}^{37}\text{Cl}$.

Als letztes sollte erwähnt werden, daß es auch intramolekulare S_{RN}1-Reaktionen gibt^[253].

6.5.5. Redoxaktivierung reaktiver Zwischenstufen

Die geschilderten Beispiele haben gezeigt, wie ein Molekül durch eine Redoxreaktion in eine aktive Zwischenstufe umgewandelt wird, die im weiteren Verlauf eine Kettenreaktion auslöst. Bisher wurde dabei hauptsächlich über Radikale berichtet; es gibt jedoch noch andere reaktive Zwischenstufen^[254]: Carbokationen^[255], Carbanionen^[104], Carben^[256], Nitrene^[257], Sulfene^[258], Spezies mit instabilen Oxidationsstufen^[70], reaktive 1,3-Dipole^[259] und Substrate für rasche Cycloaddition^[260]. Solche Zwischenstufen könnten sich auch durch Redoxreaktionen erzeugen lassen^[261] und an ETC-Reaktionsketten beteiligt sein. Diese Betrachtungsweise^[262] wurde bereits auf molekulare Prozesse angewendet^[263]. Das ETC-Konzept^[264] sollte zu systematischen Reaktivitätsuntersuchungen im Hinblick auf Aktivierungsprozesse und neue Reaktionen führen. Die Vielzahl von selektiven Reduktions-^[265] und Oxidationsmitteln^[266] und deren Kombinationen^[267] läßt hier zahlreiche Möglichkeiten erwarten.

7. Ausblick

Abschließend müssen wir zunächst bedauern, nicht alle für das ETC-Konzept relevanten Arbeiten zitiert zu haben. Der Grund dafür wird aus Tabelle 6 ersichtlich, welche den bisherigen Anwendungsbereich des Konzeptes andeutet. Tabelle 6 könnte aber auch als Aufforderung zur besseren Kommunikation zwischen Organikern und Anorgani-

Tabelle 6. Zum Anwendungsbereich des ETC-Konzepts. Vollständigkeit ist nicht beabsichtigt; Reaktionen von Organometall-Verbindungen sind nicht berücksichtigt. Die bei einigen Elementen zitierten experimentellen Befunde sind nicht im Sinne des ETC-Mechanismus interpretiert worden, in manchen Fällen mag der ursprünglich vorgeschlagene Mechanismus zutreffen.

Verbindungen von	Funktion: Acceptor (A) Donor (D)	Oxidationsstufe	Lit. [a]
H	A	1+	[269, 270]
	D	1-	[242, 220b]
Li	D	0	[163b]
Na	D	0	[40]
K	D	0	[271]
Cr	A	3+	[211, 171b, 272, 273]
Fe	D	0 bzw. 2+	[226] bzw. [251a]
	A	0	[274]
Ru	D	2+	[275-277]
Os	D	2+	[275]
Co	A	3+	[212-215]
Rh	A	3+	[86, 217-220, 278, 279]
Ir	A	3+	[216]
Pt	A	4+	[280] (vgl. Abschnitt 4.1) (vgl. Abschnitt 5.2)
	D	2+	
Au	A	3+	[96, 98, 99, 101]
Hg	A	2+	[45]
Tl	A	3+	[281, 80]
C	A	1+	[282] (vgl. Abschnitt 2)
Si	D	1-	[123]
Ge	D	1-	[163c, 283]
Sn	D	1-	[163, 284]
N	D	3-	[285, 286]
P	D	0 bzw. 1-	[287-290] bzw. [291]
O	D	1-	[292, 252d]
S	D	1-	[10, 293]
Se	D	1-	[294]
Te	D	1-	[294]
Cl	D	1-	(vgl. Abschnitt 4.1)
	A	0 bzw. 1	[295] bzw. [290]
Br	D	1-	[72, 73]
	A	0 bzw. 1-	[296] bzw. [297, 227c, 252d]
I	D	1-	[95]

[a] Repräsentative Literaturzitate und/oder Hinweise.

kern betrachtet werden. So gibt es in der Organischen Chemie zur Zeit intensive Diskussionen^[155] über die Bedeutung des Ein- und Zwei-Elektronen-Transfers bei Substitutionen; in keiner dieser Veröffentlichungen werden jedoch die Ergebnisse für entsprechende anorganische Spezies zitiert oder berücksichtigt^[268]. Die gleiche Situation findet man beim Problem der assoziativen und dissoziativen Substitutionen. Die Zeit scheint reif für vereinheitlichende Konzepte zu sein.

Zwischen dem ersten Entwurf und der Veröffentlichung dieses Beitrags sind einige Arbeiten zum Thema erschienen. Als besonders wichtig sind die Übersichten zum S_{RN}1-Mechanismus^[298], zur „Radikal-Zeitmessung“^[299] und zur Katalyse an Elektroden^[300] sowie eine neuere Kurzmitteilung^[301] zu nennen. In Anbetracht der Entwicklungen auf dem Katalysegebiet^[302, 303] scheint „Elektronen-Transfer-Katalyse“ (ETC) als prägnanteste Bezeichnung akzeptiert zu werden. In weiteren Zusammenfassungen^[303-305] wird die Untersuchung dieses neuen Katalysetyps auf Organometall-Chemie^[304] und Photochemie^[305] ausgedehnt. Im übrigen wurden auch S_{RN}2-Kettenreaktionen vorgeschlagen^[306] und die Beteiligung reversibler Vorgänge beim Zustandekommen von Selektivität untersucht^[307]. Das kürzlich erschienene Buch über „Electron Transfer Reactions“^[308] geht jedoch nicht auf das Phänomen Elektronen-Transfer-katalysierter Reaktionen ein. Eine Zusammenfassung über Elektron-Transfer-Reaktionen befindet sich im Druck^[309], eine Übersicht über Ketten-Substitutionsreaktionen am C_{sp}-Atom erscheint voraussichtlich 1982^[310]. Eine sehr wichtige (und kontroverse) Reihe von Veröffentlichungen ist ebenfalls bald zu erwarten: Es geht um die Ausweitung der Elektronen-Transfer-Mechanismen auf klassische elektrophile Reaktionen und Diels-Alder-Reaktionen^[311]. Die Zunahme der Literatur auf diesem Gebiet erinnert an den Wachstumsschritt einer Kettenreaktion.

Wir danken Sir D. H. R. Barton und Professor J.-M. Lehn für ihr Interesse an dieser Arbeit. Für anregende Diskussionen gilt unser Dank den Kollegen M. Crozet, A. G. Davies, L. Stella, J. Simonet, J. M. Surzur und P. Tordo. Für Vorabdrucke und Dissertationen danken wir den Professoren A. W. Adamson, F. Basolo, R. Corru, E. Flesia, N. Kornblum, F. Petit, J. P. Quintard, J. Simonet und Z. Welvart. Dem C.N.R.S. und der Royal Society of Chemistry sind wir für die großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 30. Oktober 1979,
ergänzt am 21. April 1980 und am 26. Oktober 1981 [A 395]
Übersetzt von Dr. Wolfgang Kaim, Frankfurt am Main

- [1] a) J. March: Advanced Organic Chemistry, 2. Aufl., McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo 1977, S. 1321; b) E. S. Huyser: Free Radical Chain Reactions, Wiley-Interscience, New York 1970; c) J. K. Kochi: Free Radicals, Vol. 2, Wiley, New York 1973.
- [2] a) N. Kornblum, R. E. Michel, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5662; b) G. A. Russell, W. C. Danen, *ibid.* 88 (1966) 5663; c) Übersicht: N. Kornblum, *Angew. Chem.* 87 (1975) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 734; Z. V. Todres, *Russ. Chem. Rev.* 47 (1978) 148; *Usp. Khim.* 47 (1978) 260; J. F. Wolfe, D. R. Carver, *Org. Prep. Proced. Int.* 10 (1978) 225; J. Zolotowicz, *Top. Curr. Chem.* 59 (1975) 33; N. Ono, A. Kaji, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* 35 (1977) 165; N. Holy, J. D. Marcum, *Angew. Chem.* 83 (1971) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 115; G. A. Russell, *Chem. Soc. Spec. Publ.* 24 (1970) 271; d) neuere Arbeiten vgl. N. Kornblum, J. Widmer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7086; N. Kornblum, S. C. Carlson, R. G. Smith, *ibid.* 101 (1979) 647.
- [3] a) J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 413; b) *J. Chem. Educ.* 51 (1974) 312.
- [4] H. Feuer, *Tetrahedron Suppl.* 1 (1964) 107.
- [5] W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1942, 266.
- [6] a) G. A. Russell, IUPAC Symposium on Free Radical Chemistry, Boston 1971, S. 67; b) D. Y. Myers, G. G. Stroebel, B. R. Ortiz de Montellano, P. D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5832.
- [7] H. B. Bass, M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 3482.
- [8] a) J. K. Kim, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7463; b) gute Diskussion zum Problem anomaler Selektivität siehe C. Santiago, K. N. Houk, C. L. Perrin, *ibid.* 101 (1979) 1337.
- [9] a) R. C. Kerber, G. W. Urry, N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3904; b) C. D. Ritchie, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1281.
- [10] G. A. Russell, J. M. Pecodaro, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3331.
- [11] A. G. Davies, B. P. Robert, *J. Chem. Soc. B* 1969, 311; 1968, 1074; P. G. Allies, P. B. Brindley, *Chem. Ind. (London)* 1967, 319.
- [12] R. A. Rossi, J. F. Bunnett, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4156.
- [13] P. A. Wade, Ph. D. Thesis, Purdue University 1973.
- [14] S. Hoz, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4690.
- [15] a) J. Cornelisse, E. Havinga, *Chem. Rev.* 75 (1975) 353; b) J. Cornelisse, *Pure Appl. Chem.* 41 (1975) 433.
- [16] a) E. Hebert, J. P. Mazaleyrat, Z. Welvart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 878; b) M. Malissard, J. P. Mazaleyrat, Z. Welvart, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6933; c) C. G. Bram, D. Cabaret, N. Maigrot, J. P. Mazaleyrat, Z. Welvart, *J. Chem. Res. (S)* 1979, 196.
- [17] N. Kornblum, XXIII. IUPAC Symposium, Boston 1971, S. 81.
- [18] P. R. Singh, R. Kumar, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 2133.
- [19] N. Kornblum, R. T. Swiger, G. W. Earl, H. W. Pinnick, F. W. Stuchal, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5513.
- [20] a) R. A. Rossi, J. F. Bunnett, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3570; b) *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 683; c) R. A. Rossi, R. A. de Rossi, A. F. Lopez, *ibid.* 98 (1976) 1252.
- [21] a) J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 933; b) *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1505; c) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 87 (1978) 39, 53; 88 (1978) 43; d) C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3431.

- [22] a) H. Lund, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* 65 (1975) 205; b) J. Simonet, M. A. Michel, H. Lund, *Acta Chem. Scand. B* 29 (1975) 489; c) J. Simonet in M. M. Baizer, H. Lund: *Organic Electrochemistry*, Dekker, New York 1980, Kap. 24.
- [23] S. M. Shein, *Zh. Vses. Khim. Ova.* 21 (1976) 256.
- [24] H. S. Johnston, F. Cramarossa, *Adv. Photochem.* 4 (1966) 1.
- [25] H. J. Opgenorth, C. Rüchardt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1333.
- [26] T. R. Crossley, M. A. Slifkin, *Prog. React. Kinet.* 5 (1970) 409.
- [27] W. J. Blaedel, R. C. Bogulaski, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1026.
- [28] E. Flesia, M. P. Crozet, J. M. Surzur, R. Jauffred, C. Ghiglione, *Tetrahedron* 34 (1978) 1699.
- [29] W. A. Pryor, W. H. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1582.
- [30] R. Z. Sagdeev, K. M. Salikhov, Yu. M. Molin, *Russ. Chem. Rev.* 46 (1977) 297; *Usp. Khim.* 46 (1977) 569.
- [31] a) J. F. Bennett, X. Creary, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3611; b) J. F. Bennett, S. J. Shafer, *ibid.* 43 (1978) 1873.
- [32] N. Kornblum, P. Pink, K. V. Yorka, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2779.
- [33] a) R. C. Kerber, G. W. Urry, N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4520; b) N. Kornblum, M. Fifolt, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 360.
- [34] G. A. Russell, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5663.
- [35] N. Kornblum, T. M. Davies, G. W. Earl, N. L. Holy, R. C. Kerber, M. T. Musser, D. H. Snow, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 725.
- [36] N. Kornblum, R. T. Swiger, G. W. Earl, H. W. Pinnick, F. W. Stuchal, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5513.
- [37] J. K. Kim, Ph. D. Dissertation, University of California, Santa Cruz 1970.
- [38] J. F. Bennett, R. P. Traber, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1867.
- [39] R. G. Scamehorn, J. F. Bennett, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1449.
- [40] R. A. Rossi, J. F. Bennett, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3020.
- [41] J. F. Bennett, B. F. Gloor, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4156.
- [42] R. A. Abramovitch, J. G. Saha, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 3269.
- [43] a) J. V. Hay, J. F. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3702; b) J. V. Hay, T. Hudlicky, J. F. Wolfe, *ibid.* 97 (1975) 374; c) A. P. Komin, J. F. Wolfe, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2481.
- [44] J. F. Bennett, X. Creary, J. E. Sundberg, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1707.
- [45] G. A. Russell, J. Hersberger, K. Owens, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1312.
- [46] J. P. Quintard, S. Hauvette-Frey, M. Pereyre, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 505.
- [47] a) R. L. Rich, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2608; b) R. Klinger hat uns darauf hingewiesen, daß der zweite Elektronen-Transfer (Schritt 4) in der Inner-Sphere-Version (Taube-Schema) eine effektivere Kettenverlängerung ermöglicht als beim Outer-Sphere-Vorgang (S_{RN1}). Beide Male handelt es sich um einen ETC-Prozeß. Dies illustriert den unterschiedlichen Grad an Allgemeingültigkeit für ETC und S_{RN1} . Einschließlich der Reaktionen von Organometall-Verbindungen sind formal neue Arten von ETC zu erwarten (siehe [304]).
- [48] A. F. Messing: Mechanisms of Reactions of Platinum Coordination Compounds, Ph. D. Dissertation, Northwestern University, Evanston 1957. Wir danken Prof. F. Basolo für ein Exemplar dieser unveröffentlichten Arbeit.
- [49] A. J. Poë, M. S. Vaidya, *J. Chem. Soc.* 1961, 2981.
- [50] a) A. J. Poë, M. Vaidya, *J. Chem. Soc.* 1960, 187; b) *Proc. Chem. Soc.* 1960, 118; c) *J. Chem. Soc.* 1961, 2981.
- [51] R. Dreyer, K. König, H. Schmidt, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 227 (1964) 257.
- [52] A. W. Adamson, A. H. Sporer, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3865.
- [53] R. C. Wright, G. S. Laurence, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 132.
- [54] G. E. Adams, R. B. Broszkiewicz, B. D. Michael, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 1256.
- [55] D. K. Storer, W. L. Waltz, J. C. Brodovitch, R. L. Eager, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 7 (1975) 693.
- [56] J. C. Brodovitch, D. K. Storer, W. L. Waltz, R. L. Eager, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 8 (1976) 465.
- [57] A. J. Poë, *Discuss. Faraday Soc.* 29 (1960) 133.
- [58] R. R. Rettew, R. C. Johnson, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1565.
- [59] J. Herschel, *Philos. Mag.* 1 (1832) 58.
- [60] a) M. Boll, P. Job, *C. R. Acad. Sci. Paris* 154 (1912) 881; b) *ibid.* 155 (1912) 826; c) M. Boll, *Ann. Phys. (Paris)* 2 (1914) 5, 226.
- [61] E. H. Archibald, *J. Chem. Soc.* 117 (1920) 1104.
- [62] W. R. Mason, R. C. Johnson, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1258.
- [63] a) W. Herr, R. Dreyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 293 (1957) 1; b) R. Dreyer, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1958; c) *Kernenergie* 5 (1962) 559; d) *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 29 (1961) 347; e) I. Dreyer, Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig 1960; f) R. Dreyer, *Kernenergie* 5 (1962) 618; g) R. Dreyer, K. König, H. Schmidt, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 227 (1964) 257.
- [64] a) F. Basolo, M. L. Morris, R. G. Pearson, *Discuss. Faraday Soc.* 29 (1960) 80; b) R. Dreyer, I. Dreyer, R. Rettig, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 227 (1964) 105.
- [65] a) V. Balzani, F. Manfrin, L. Moggi, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 354; b) V. Balzani, V. Carassiti, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 383.
- [66] S. A. Penkett, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2514.
- [67] a) M. Gleria, *Chim. Ind. (Milano)* 55 (1973) 986; b) G. Porter, M. A. West in G. G. Hammes: *Techniques of Chemistry*, Wiley, New York 1974, Vol. 6, S. 367.
- [68] P. D. Fleischauer, Ph. D. Dissertation, University of Southern California, Los Angeles 1968. Wir danken Prof. A. W. Adamson für ein Exemplar.
- [69] R. C. Wright, G. S. Laurence, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 132.
- [70] a) G. V. Buxton, R. M. Sellers, *Coord. Chem. Rev.* 22 (1977) 195; b) D. Meyerstein, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 43.
- [71] G. E. Adams, R. B. Broszkiewicz, B. D. Michael, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 1256.
- [72] G. Schmidt, W. Herr, *Z. Naturforsch. A* 16 (1961) 748.
- [73] A. A. Grinberg, F. M. Filinow, *Ber. Akad. Wiss. USSR* 92 (1939) 912; A. A. Grinberg, G. A. Shagisultanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 1955, 981.
- [74] a) V. I. Kravtov, *Russ. Chem. Rev.* 45 (1976) 284; *Usp. Khim.* 45 (1976) 579; b) D. de Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine, M. Gross, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 1247.
- [75] L. Cattalini, *Prog. Inorg. Chem.* 13 (1970) 263.
- [76] D. S. Martin, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1967, 87.
- [77] V. Bellucco, G. Deganello, R. Pietropaolo, P. Uguagliati, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1970, 33.
- [78] V. Bellucco: *Organometallic and Coordination Chemistry of Pt*, Academic Press, London 1974.
- [79] J. F. Huheey in: *Inorganic Chemistry*, Harper & Row, London 1975, S. 406.
- [80] D. R. Stranks, J. R. Yandell in: *Exchange Reactions Proc. Symposium*, Upton 1965, S. 83; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 8227.
- [81] A. R. Stein, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4145.
- [82] a) N. Sutin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 17 (1966) 119; b) A. G. Sykes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 153; c) H. Taube, *ibid.* 1 (1959) 1; d) W. L. Reynolds, R. W. Lumry: *Mechanisms of Electrons Transfer*, Ronald Press, New York 1966; e) R. G. Linck, *MTP Int. Rev. Sci.* 9 (1972) S. 173; f) H. Taube, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 452; g) N. Sutin in G. L. Eichborn: *Bioinorganic Chemistry*, Elsevier, New York 1973, Vol. 2, S. 611; h) R. D. Cannon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 21 (1978) 179; i) siehe [85a], S. 654; j) D. R. Rosseinsky, *Chem. Rev.* 72 (1972) 215; k) J. Halpern, *Q. Rev. Chem. Soc.* 15 (1961) 207.
- [83] F. Basolo, P. H. Wilks, R. G. Pearson, R. G. Wilkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6 (1958) 161.
- [84] F. Basolo, A. F. Messing, P. H. Wilks, R. G. Wilkins, R. G. Pearson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6 (1958) 203.
- [85] Lehrbücher: a) K. F. Purcell, J. C. Kotz: *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia 1977, S. 654ff.; b) F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York 1967; c) R. G. Wilkins: *The Study of the Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*. Allyn Bacon, Boston 1974; d) M. L. Tobe: *Inorganic Reaction Mechanisms*, Nelson, London 1972.
- [86] W. R. Mason, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1972) 241.
- [87] S. B. Hanna, Y. Iskander, Y. Riad, *J. Chem. Soc.* 1961, 217.
- [88] C. G. Swain, E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4033.
- [89] I. Rothberg, E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3296.
- [90] N. Kornblum, unveröffentlicht.
- [91] L. I. Elding, L. Gustafson, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) 31.
- [92] L. I. Elding, L. Gustafson, *Inorg. Chim. Acta* 18 (1976) L35.
- [93] a) A. Peloso, *Coord. Chem. Rev.* 10 (1973) 123. b) Diese Formalismen berücksichtigen nicht die Möglichkeit eines ersten Elektronen-Transfers an anderer Stelle als am Zentrum Cl^+ . Der Angriff an NO_2 ist aber ebenfalls eine attraktive Alternative, um die Koexistenz von $\text{S}_{\text{N}2}$ und $\text{S}_{\text{RN}1}$ bei *p*-Nitrobenzylhalogeniden zu erklären.
- [94] R. C. Johnson, F. Basolo, R. G. Pearson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 59.
- [95] a) A. J. Poë, D. J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7537; b) D. W. Johnson, A. J. Poë, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3086.
- [96] R. L. Rich, *Phys. Chem.* 58 (1954) 6.
- [97] C. Galli, J. F. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6137.
- [98] A. S. Grosh-Mazumdar, E. J. Hart, *Adv. Chem. Ser.* 81 (1968) 193.
- [99] J. H. Baxendale, A. M. Koulkes-Pujo, *J. Chim. Phys.* 67 (1970) 1602.
- [100] Bei axialer Hydratation sind die quadratisch-planaren Komplexe als oktaedrische d^6 -Spezies aufzufassen, deren Labilität wohlbekannt ist.
- [101] S. Tazuke, S. Ikeda, S. Okamura, *J. Polymer Sci. B* 5 (1967) 453.
- [102] D. James, V. Parker, A. J. Poë, unveröffentlichte Beobachtungen, zitiert in der Dissertation von M. Vaidya, Imperial College, London 1960, S. 75.
- [103] a) W. Priester, R. West, T. Ling Chwang, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8413; b) W. Priester, R. West, *ibid.* 98 (1976) 8421.
- [104] a) D. C. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965; b) E. A. Reutov, I. P. Beletskaya: *Reactions Mechanisms of Organometallic Compounds*, North Holland, Amsterdam 1968, S. 1ff.; c) H. F. Ebel, *Fortschr. Chem. Forsch.* 12 (1969) 387; d) B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1974.
- [105] B. Bockvath, L. M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5708.

- [106] M. Szwarc, J. Jagur-Grojsinski in M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Wiley, New York 1972, Vol. 2, S. 1.
- [107] J. R. Murdoch, A. Streitwieser, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 7 (1973) 45.
- [108] J. K. Kochi: Organometallic Mechanics and Catalysis, Academic Press, New York 1978; a) S. 372; b) S. 133; c) S. 462; d) Glossar; e) S. 446; f) S. 167.
- [109] R. Lines, *Annu. Rep. Chem. Soc. B* 1977, 153; M. Ya. Fioshin, *Sov. Electrochim.* 13 (1977) 1.
- [110] E. C. Ashby, H. M. Neumann, F. W. Walker, J. Laemmle, L. C. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3330, zit. Lit.
- [111] H. O. House, P. D. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2770.
- [112] a) J. F. Fauvarque, E. Rouget, *C. R. Acad. Sci. C* 267 (1968) 1355; b) T. Holm, I. Crossland, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 59; c) I. G. Lopp, J. D. Buhler, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4966; d) J. J. Eisch, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 21; e) D. S. Matteson: Organometallic Reactions Mechanisms of the Non Transition Metals, Academic Press, New York 1974, S. 141; f) E. Huyser hat uns einen verbesserten Mechanismus vorgeschlagen; er enthält die Addition von M^+ aus Reaktion (23) an El. In der Tat ist die Addition von R[·] an El/M⁺ wesentlich leichter, wenn El = $\text{C}\equiv\text{O}$.
- [113] R. B. Allen, R. G. Lawler, H. R. Ward, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3303.
- [114] a) M. S. Karasch, O. Reinmuth: Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Constable, London 1954; b) S. T. Yoffe, N. Nesmeyanov: The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium, Barium, North Holland, Amsterdam 1967, S. 9.
- [115] a) M. Spiro, *Essays Chem.* 5 (1973) 63; b) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1979, 1507.
- [116] a) T. Onak: Organoborane Chemistry, Academic Press, London 1975, S. 97; b) A. G. Davies, B. P. Roberts, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 387.
- [117] A. G. Davies, B. P. Roberts in J. K. Kochi: Free Radical in Chemistry, Wiley, New York 1973, Vol. 1, S. 547.
- [118] K. U. Ingold, B. P. Roberts: Free Radical Substitution Reactions, Wiley, New York 1971, S. 4.
- [119] R. Kaptein, *Adv. Free Radical Chem.* 5 (1975) 319.
- [120] H. R. Ward, *Ind. Chim. Belg.* 36 (1971) 1085.
- [121] a) H. R. Ward, R. G. Lawler, R. A. Cooper, *Tetrahedron Lett.* 1969, 527; b) A. R. Lepley, *Chem. Commun.* 1969, 64; c) A. R. Lepley, R. L. Landau, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 748.
- [122] M. Eigen, R. G. Wilkins, *Adv. Chem. Ser.* 49 (1965) 58.
- [123] R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* 188 (1980) 63.
- [124] D. F. De Tar, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4058.
- [125] B. R. Brown, *Q. Rev. Chem. Soc.* 5 (1951) 131.
- [126] a) K. T. Potts, J. S. Baum, *Chem. Rev.* 74 (1974) 189; b) T. Eicher, J. L. Weber, *Top. Curr. Chem.* 57 (1975) 1.
- [127] F. Gerson, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 208.
- [128] a) F. Gerson, H. Ohya-Nishigushi, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 587; b) K. Müllen, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1310; c) F. Gerson, J. Heinzer, E. Vogel, *ibid.* 53 (1970) 95; d) F. Gerson, G. Moshuk, M. Schwyzer, *ibid.* 54 (1971) 361; e) F. Gerson, W. Huber, K. Müllen, *ibid.* 62 (1979) 2109.
- [129] P. O. Offenhardt: Atomic and Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970, S. 178.
- [130] J. Wilshire, D. T. Sawyer, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 105.
- [131] I. Willner, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 337.
- [132] I. Willner, J. Y. Becker, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 309.
- [133] P. Fürderer, F. Gerson, M. Rabinovitz, I. Willner, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2981.
- [134] J. M. Deger, K. Müllen, E. Vogel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 957.
- [135] a) J. A. Ferguson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3409; b) T. J. Meyer, *Prog. Inorg. Chem.* 19 (1975) 1. Andere Beispiele für Cluster: H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; 90 (1978) 403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 322; 17 (1978) 379.
- [136] J. D. L. Holloway, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2038.
- [137] P. Fürderer, F. Gerson, A. Krebs, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1226.
- [138] F. Gerson, R. Gleiter, H. Ohya-Nishigushi, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1220.
- [139] C. Elschenbroich, F. Gerson, V. Boekelheide, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1245.
- [140] a) D. R. Salahub, A. E. Foti, W. H. Smith, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7847; b) S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.* 65 (1979) 434.
- [141] M. A. Fox, *Chem. Rev.* 79 (1979) 253.
- [142] a) A. Lablache-Combier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 4791; b) M. Gordon, W. R. Ware: Exciplexes, Academic Press, New York 1975; c) F. D. Lewis, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 152; d) M. T. McCall, G. S. Hammond, O. Yonemitsu, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6991; e) V. Yakhot, M. D. Cohen, Z. Ludmer, *Adv. Photochem.* 11 (1979) 489; f) H. Leonhardt, A. Weller, *Z. Phys. N. F.* 18 (1961) 163.
- [143] a) V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, G. S. Lauren, *Coord. Chem. Rev.* 15 (1975) 321; b) V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfo, M. Maestri, *Top. Curr. Chem.* 75 (1978) 1; c) V. Balzani, F. Bolletta, F. Scandola, R. Ballardini, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 299.
- [144] G. M. Brown, B. S. Brunschwig, C. Creutz, F. F. Endicott, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1298.
- [145] a) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 423; b) D. M. Watkins, *Platinum Metal Rev.* 22 (1978) 118; c) N. Sutin, *J. Photochem.* 10 (1979) 19; d) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2720; e) H. B. Gray, K. R. Mann, N. S. Lewis, J. A. Thich, R. M. Richman, *Adv. Chem. Ser.* 168 (1978) S. 44; f) E. Schumacher, *Chimia* 32 (1978) 193; g) ETC könnte bei der Entwicklung molekularer Systeme für die H₂O-Aktivierung eine wichtige Rolle spielen. Man weiß schon seit 1968, daß Ruthenium-Komplexe gegenüber Spuren (10^{-7} mol/L) Ni²⁺ und Co²⁺ empfindlich sind; J. Veprek-Siskain, *Dicuss. Faraday Soc.* 46 (1968) 184.
- [146] a) D. Valentine, *Adv. Photochem.* 6 (1968) 123; b) A. W. Adamson, W. L. Waltz, E. Zinato, D. W. Watts, P. D. Fleischauer, R. D. Lindholm, *Chem. Rev.* 68 (1968) 541; c) V. Balzani, V. Carassiti: Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press, London 1970; d) P. C. Ford, R. E. Hintze, J. D. Petersen in A. W. Adamson, P. D. Fleischauer: Concepts of Inorganic Chemistry, Wiley, New York 1975, S. 203; e) R. B. Bucat, D. W. Watts: Reaction Mechanisms in Inorganic Chemistry, Butterworths, London 1972, Vol. 9, S. 159.
- [147] a) M. C. R. Symons: Chemical and Biochemical Aspects of Electron Spin Resonance Spectroscopy, Van Nostrand Reinhold, New York 1978, S. 101; b) T. Izumida, Y. Tanabe, T. Ichikawa, H. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 235.
- [148] a) R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 801; b) K. Tamaru, M. Ichikawa: Catalysis by Electron Donor-Acceptor Complexes, Halsted Press, Tokyo 1975; c) R. S. Davidson in R. Foster: Molecular Association, Academic Press, London 1975, Vol. 1; d) G. B. Sergeev, Yu. A. Serguejew, V. V. Smirnov, *Russ. Chem. Rev.* 42 (1973) 697.
- [149] a) H. Lund, H. S. Carlsson, *Acta Chem. Scand.* B 32 (1978) 505; b) A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189; c) K. Rajeshwar, P. Singh, J. Dubow, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 1117; d) G. Calzaferri, *Chimia* 32 (1978) 241; e) S. P. Perone, J. H. Richardson, B. S. Shepard, J. Rosenthal, J. E. Harrar, S. M. George, *ACS Symp. Ser.* 85 (1978) 125.
- [150] a) P. Zuman, *Collect. Czech. Chem. Comm.* 15 (1950) 1107; b) *ibid.* 25 (1960) 3255; c) A. J. Bard: *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Dekker, New York 1980, Vol. 1-14; d) G. Milazzo, S. Caroli: Tables of Standard Electrode Potentials, Wiley, New York 1978; e) L. Meites, P. Zuman, *Handbook Series in Organic Electrochemistry*, CRC Press, Akron 1974, Vol. I und II.
- [151] E. Flesia, *Chimia*, im Druck (siehe [28]).
- [152] a) T. Fueno, T. Ree, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1940; b) A. Pullman, *Tetrahedron* 19, Suppl. 2 (1963) 441.
- [153] K. Deuchert, S. Hüning, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.
- [154] a) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 90 (1978) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 691; b) H. G. Viehe, M. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *ibid.* 91 (1979) 982 bzw. 18 (1979) 917.
- [155] a) K. A. Bilevich, O. Yu. Okhlobystin, *Russ. Chem. Rev.* 37 (1968) 954; b) S. Bank, D. A. Noyd, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8203; c) I. P. Beletskaya, *Zh. Org. Khim.* 12 (1976) 2045; d) I. L. Bagal, A. V. El'tsov, N. D. Stepanov, *ibid.* 13 (1977) 22; e) V. V. Ershov, A. A. Volod'kin: Proc. First Conference on Degradation and Stabilisation of Polymers, Moscow 1975, S. 154; f) N. N. Semenov, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow 1958, S. 257.
- [156] Als Alternative bliebe nur noch eine Startreaktion zu diskutieren, bei der ein Inner-Sphere-SET-Prozeß ohne Atomtransfer am Chlor oder an einem anderen, von C₆₀⁺ verschiedenen Zentrum stattfindet (Rk. 7).
- [157] a) R. Kaptein, L. J. Osterhoff, *Chem. Phys. Lett.* 4 (1969) 195; b) *ibid.* 4 (1969) 214; c) G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4552; d) G. L. Closs, A. D. Trifunac, *ibid.* 92 (1970) 2183.
- [158] a) R. G. Lawler, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrom.* 9 (1973) 146; b) L. T. Muus, P. W. Atkins, K. A. McLauchlan, J. B. Pedersen: Chemically Induced Magnetic Polarisation. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Reidel, Dordrecht 1977; c) A. R. Lepley, G. L. Closs: Chemically Induced Magnetic Polarisation, Wiley, New York 1973.
- [159] P. W. Atkins in [158a], S. 383.
- [160] a) R. Z. Sagdeev, Yu. N. Molin, K. M. Salikhov, T. V. Leshina, M. A. Kamba, S. M. Shein, *Org. Magn. Reson.* 5 (1973) 599; b) A. V. Dushkin, T. V. Leshina, O. I. Shuvaeva, R. Z. Sagdeev, A. I. Rezvukhin, M. V. Kasankov, N. M. Makshanova, S. M. Shein, *Zh. Org. Khim.* 13 (1977) 1231.
- [161] G. A. Russell, E. G. Janzen, E. T. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1807; G. A. Russell, D. W. Lamson, *ibid.* 91 (1969) 3967; H. Fisher, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 3834.
- [162] H. Sakurai, A. Okada, H. Umino, M. Kiva, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 955.
- [163] a) J. San Filippo, J. Silberman, P. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4834; b) J. P. Quintard, S. Hauvette-Frey, M. Pereyre, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 505; c) J. P. Quintard, S. Hauvette-Frey, M. Pereyre, C. Courret, J. Satgé, *C. R. Acad. Sci. C* 287 (1978) 247.

- [164] J. C. Koziar, D. O. Cowan, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 334.
- [165] R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1349.
- [166] a) L. Salem, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 559; b) R. A. More, O'Ferrall, *J. Chem. Soc. B* 1970, 274; c) N. D. Epotis, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3188; d) T. Takabe, K. Takenaka, K. Kamaguchi, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.* 44 (1976) 65; e) A. I. Dyachenko, A. I. Ioffe, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1976, 1160.
- [167] a) N. Uri in W. O. Lundberg: *Autoxidation and Antioxidants*, Wiley Interscience, New York 1962, Vol. I, S. 55; b) P. G. Ashmore: *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*, Butterworths, London 1963, S. 261; c) E. T. Denisov, N. M. Emanuel, *Russ. Chem. Rev.* 29 (1960) 645; d) N. M. Emanuel, E. B. Gagarina, *ibid.* 35 (1966) 260.
- [168] D. J. Hewkins, Dissertation, Imperial College, London 1967.
- [169] E. J. Boursal, D. J. Hewkins, D. Hopgood, A. J. Poë, *Inorg. Chim. Acta* 1 (1967) 281.
- [170] a) A. A. Grinberg, G. A. Shagisultanova, *Bull. Acad. Sci. USSR* 1955, 895; b) A. A. Grinberg: *An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1962, S. 253.
- [171] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*. 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1974; *Advanced Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Interscience, New York 1972; a) S. 23; b) S. 832.
- [172] K. U. Ingold, B. P. Robert: *Free Radical Substitution Reactions*, Wiley, New York 1971.
- [173] C. K. Jørgensen: *Orbitals in Atoms and Molecules*. Academic Press, New York 1962.
- [174] a) J. J. Grimaldi, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1333; b) T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, M. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.* 1979, 165.
- [175] a) B. Chance: *Tunneling in Biological Systems*, Academic Press, New York 1980; b) G. R. Moore, R. J. P. Williams, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 125; c) D. E. Griffiths, *Essays Biochem. I* (1965) 91; d) W. Arnold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 73 (1976) 4502; e) G. A. M. King, *Chem. Soc. Rev.* 7 (1978) 297.
- [176] E. A. Boudreault, L. N. Muray: *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York 1976.
- [177] R. J. Campion, N. Purdie, N. Sutin, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1091.
- [178] C. F. Deck, A. C. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4054.
- [179] A. Haim, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 264.
- [180] B. M. Gordon, L. L. Williams, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2061.
- [181] E. N. Sloth, C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1440.
- [182] H. Taube, H. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2103.
- [183] R. J. Strutt, *Proc. R. Soc. A* 85 (1911) 219.
- [184] M. Szwarc, J. Jagur-Grodzinski in: *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Wiley, New York 1972, Vol. 1.
- [185] G. Levin, C. Stuphen, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2652.
- [186] H. Lund, *Denki Kagaku* 45 (1977) 2.
- [187] S. N. Zelenin, M. L. Khidekel, *Russ. Chem. Rev.* 39 (1970) 103.
- [188] G. F. Garst in [117], S. 503.
- [189] R. E. Miller, W. F. K. Wynne Jones, *J. Chem. Soc.* 1961, 4886.
- [190] M. Mohammad, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2713.
- [191] a) S. Steenken, P. Neta, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1134; b) D. Y. Myers, G. G. Stroebel, B. R. Ortiz de Montellano, P. D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1981.
- [192] J. F. Garst, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 400.
- [193] P. S. Rao, E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2986.
- [194] R. G. Lawler, P. F. Barbara, D. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4912.
- [195] F. M. Beringer, S. A. Gallon, S. J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2819.
- [196] L. Grossi, F. Minisci, G. F. Pedulli, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1977, 948.
- [197] A. Ledwith, M. Sambl, *Chem. Commun.* 1965, 64.
- [198] L. Eberson, Z. Blum, B. Helgee, K. Nyberg, *Tetrahedron* 34 (1978) 731.
- [199] E. H. White, J. D. Miano, C. J. Watkins, E. J. Breaux, *Angew. Chem.* 86 (1974) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 229.
- [200] R. L. Ward, S. I. Weissmann, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2086.
- [201] A. Zwickerl, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 793.
- [202] A. Anderson, N. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3826.
- [203] N. A. Bonner, J. P. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1886.
- [204] T. J. Meyer, H. Taube, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2369.
- [205] J. Silverman, R. W. Dodson, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 846.
- [206] W. C. E. Higginson, D. R. Rosseinsky, J. B. Stead, A. G. Sykes, *Discuss. Faraday Soc.* 29 (1960) 49.
- [207] T. K. Keenan, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1117.
- [208] R. S. Nyholm, M. L. Tobe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 (1962) 1.
- [209] a) J. O. Edwards, F. Monacelli, G. Ortagni, *Inorg. Chim. Acta* 11 (1974) 41; b) M. L. Tobe, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 377.
- [210] a) Siehe [85a], S. 543; b) J. K. Burdett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1725; c) *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 21 (1978) 113.
- [211] a) R. D. Cannon, J. E. Earley, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1102; b) D. E. Pennington, A. Haim, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2138; c) J. Doyle, A. G. Sykes, A. Adin, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1314.
- [212] A. R. Norris, M. L. Tobe, *Inorg. Chim. Acta* 1 (1967) 41.
- [213] a) N. A. Bonner, J. P. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1866; b) H. L. Friedman, H. Taube, J. P. Hunt, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 759.
- [214] M. L. Tobe, A. Peloso, unveröffentlicht.
- [215] A. Peloso, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* 1964, 5063.
- [216] Siehe [86], S. 254; R. D. Gillard, B. T. Heaton, *Coord. Chem. Rev.* 8 (1972) 149.
- [217] J. Lillie, M. G. Simic, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2129.
- [218] a) M. Délépine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1929, 45; b) *C. R. Acad. Sci. 236* (1953) 559.
- [219] J. V. Rund, F. Basolo, R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 658.
- [220] a) R. D. Gillard, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1951, 1965; b) R. D. Gillard, B. T. Heaton, *Coord. Chem. Rev.* 8 (1972) 149; c) *J. Chem. Soc. A* 1971, 1840.
- [221] P. R. Mitchell, R. V. Parish, *J. Chem. Educ.* 46 (1969) 811.
- [222] V. Balzani, V. Carissiti, *Ann. Chim. (Roma)* 51 (1961) 533.
- [223] a) M. Gilet, A. Mortreux, J. Nicole, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 521; b) N. W. Hoffman, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 613; c) M. Absi Halabi, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2982; d) S. B. Butts, D. F. Shriner, *J. Organomet. Chem.* 169 (1979) 191; e) C. Katal, P. A. Grutsch, *Adv. Chem. Ser.* 173 (1979) 325.
- [224] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Adv. Catal.* 25 (1976) 272; b) J. K. Kochi in *Radicaux Libres Organiques. Symposium in Aix en Provence*, 17.-23. Juli 1977, Editions du C.N.R.S., S. 247.
- [225] a) J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, *Organomet. Chem. Rev. A* 1969, 479; b) R. B. King, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 417; c) D. F. Shriner, *ibid.* 3 (1970) 231.
- [226] J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cawse, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2515.
- [227] a) A. Y. Kramer, J. A. Labinger, J. S. Bradley, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7145; b) J. S. Bradley, D. E. Connors, D. Dolphin, J. A. Labinger, J. A. Osborn, *ibid.* 96 (1974) 7832; c) J. A. Osborn in Y. Ishii, M. Tsutsui: *Organo Transition Metal Chemistry*, Plenum Press, New York 1975, S. 65; d) K. J. Klabunde, R. A. Kaba, R. M. Morris, *Adv. Chem. Ser.* 173 (1979) 140.
- [228] a) S. N. Zelenin, M. L. Khidekel, *Russ. Chem. Rev.* 39 (1970) 103; b) R. G. Linck in G. N. Schrauzer: *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Dekker, New York 1971, S. 297.
- [229] N. Ono, R. Tamura, Y. Tanabé, A. Kaji, A.C.S./C.J.S. Chemical Congress 1979, Honolulu, Abstr. ORGN 128.
- [230] a) P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953; b) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 6133; c) *ibid.* 90 (1968) 1280; d) W. A. Pryor, L. D. Lasswell, *Adv. Free Radical Chem.* 5 (1975) 27; e) A. Ledwith in M. Gordon, W. R. Ware: *The Exciplex*. Academic Press, New York 1975, S. 209; f) L. P. Ellinger, *Adv. Macromol. Chem.* 1 (1968) 169.
- [231] a) F. Gerson, W. B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1883; b) C. Eischenbroich, F. Gerson, J. A. Reiss, *ibid.* 99 (1977) 60.
- [232] a) N. L. Holy, *Chem. Rev.* 74 (1974) 243; b) M. Szwarc, *Science* 170 (1970) 23; c) J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, F. Sommer, *Adv. Polym. Sci.* 9 (1972) 48.
- [233] a) D. H. Johnson, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 938; b) A. Ravve, K. H. Brown, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 13 (1979) 285; c) J. K. Stille, N. Oguni, D. C. Chung, R. F. Tarvin, S. Aoki, M. Kamachi, *ibid.* A 9 (1975) 745.
- [234] R. R. Hiatt, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 1149.
- [235] a) H. L. Goering, D. W. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 5937; b) P. S. Skell, P. K. Freeman, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2524; c) W. A. Pryor: *Free Radicals*. McGraw-Hill, New York 1965.
- [236] Innerhalb derselben Serie von Verbindungen lassen sich Homolyse und SET-induzierter Bindungsbruch beobachten; vgl. z. B. C. Gianotti, J. R. Bolton, *J. Organomet. Chem.* 80 (1974) 379.
- [237] M. E. Kurz, W. A. Pryor, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7953.
- [238] D. Berthell, V. Gold: *Carbenium Ions, An Introduction*. Academic Press, London 1967.
- [239] E. L. S. St. John, N. B. S. St. John, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 55 (1936) 585.
- [240] N. M. Emanuel, *Russ. Chem. Rev.* 47 (1978) 705; *Usp. Khim.* 47 (1978) 1329.
- [241] R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1963, 3594.
- [242] R. D. Gillard, *J. Chem. Soc. A* 1967, 917.
- [243] J. A. Miller, M. J. Nunn, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2691.
- [244] W. E. Jones, R. B. Jordan, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2504.
- [245] C. H. Langford, V. S. Sastri in M. L. Tobe, H. J. Embleus: *Reaction Mechanisms in Inorganic Chemistry*. Butterworth, London 1972, Vol. 9, S. 203.
- [246] Siehe [85c], S. 211.
- [247] M. Simic, J. Lillie, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 291.
- [248] a) G. M. Whitesides, J. San Filippo, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6611; b) R. P. Quirk, R. E. Lea, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1925.
- [249] a) K. Boujel, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, im Druck; b) E. Lavorin, Y. Mugnier, *J. Electroanal. Chem.* 93 (1978) 69; c) A. J. Bard, V. J. Puglisi, J. V. Kendel, A. Lomax, *Faraday Disc. Chem. Soc.* 56 (1973) 353; d) K. Praefcke, C. Wechsel, M. Falsig, H. Lund, *Acta Chem. Scand. B* 34 (1980) 403.

- [250] C. E. Burchill, W. K. Wolodarski, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 2955.
- [251] a) C. Walling, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125; b) J. K. Kochi, *ibid.* 7 (1974) 351; c) J. Veprek-Siska, S. Lunak, *J. Photochem.* 8 (1978) 391; d) H. J. L. Bäckström, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1460; e) J. Franck, F. Haber, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 1931*, 250; f) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1595.
- [252] a) F. S. Dainton: *Chain Reactions*. Methuen/Wiley, London 1966; b) J. K. Kochi in [17], S. 377; c) W. A. Waters: *Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds*, Wiley, New York 1964, S. 87, 138; d) J. Harmony in E. Huyser: *Methods in Free Radical Chemistry*, Dekker, New York 1974, Vol. 5, S. 101.
- [253] a) M. F. Semmelhack, T. M. Bargar, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1481; b) M. F. Semmelhack, B. P. Chong, R. D. Stauffer, T. D. Rogerson, A. Chong, L. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2507.
- [254] a) N. S. Isaacs: *Reactive Intermediates in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1974; b) S. P. McManus: *Organic Reactions Intermediates*, Academic Press, New York 1973.
- [255] G. A. Olah, P. von R. Schleyer: *Carbonium Ions*, Wiley, New York 1968–1979 (5 Bände).
- [256] M. Jones, R. A. Moss: *Carbenes*, Wiley, New York 1973–1975 (2 Bände).
- [257] R. A. Abramovitch in [252c], S. 127.
- [258] A. Williams, K. T. Douglas, J. S. Loran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 689.
- [259] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239; A. Padwa, *ibid.* 88 (1976) 131 bzw. 15 (1976) 123.
- [260] J. Sauer, D. Lang, A. Mielert, *Angew. Chem.* 74 (1962) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 268.
- [261] J. Halpern, *Can. J. Chem.* 37 (1959) 148.
- [262] J. Halpern, *Discuss. Faraday Soc.* 46 (1968) 8.
- [263] a) S. Raynal, J. C. Gautier, F. Cristol, *Eur. Polym. J.* 15 (1979) 311; b) T. Inui, T. Veda, M. Suchiro, H. Shingu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 74 (1978) 2490; c) D. Huchette, B. Thery, F. Petit, *J. Mol. Catal.* 4 (1980) 173; d) E. Leroy, D. Huchette, A. Mortreux, F. Petit, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 173; e) M. Gilet, A. Mortreux, J. Nicole, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 521; f) A. Mortreux, J. Bayav, F. Petit, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 671; g) N. El Murr, J. Tirollet in M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*. Plenum Press, New York 1979, S. 1007.
- [264] Wir sind vielleicht nicht völlig objektiv, wenn wir „ETC“ und „DAI-SET“ für präziser halten als „Redoxkatalyse“ (deren chemische und elektrochemische Bedeutungen sich unterscheiden [21c]). In jedem Falle plädieren wir für den Gebrauch der Bezeichnungen S_{RN1} ($S_{RN1'}$), E_{RN1} ($E_{RN1'}$), A_{RN1} ($A_{RN1'}$), Ra_{RN1} ($Ra_{RN1'}$), Ox_{RN1} und Re_{RN1} , wobei S = Substitution, E = Eliminierung, A = Addition, Ra = Umlagerung, Ox = Oxidation und Re = Reduktion bedeuten. Außerdem ist zwischen reduktiv und oxidativ initiierten Prozessen zu unterscheiden (letztere in Klammern aufgeführt). Auch S_{RN2} , E_{RN2} , ... Reaktionen können einzbezogen werden, wenn die erste Aktivierung assoziativer Art ist (zu Nomenklaturfragen vgl. [47b, 303]).
- [265] R. L. Augustine: *Reduction*, Dekker, New York 1969.
- [266] a) F. R. Mayo, *Adv. Chem. Ser.* 75 (1968) 1; b) R. L. Augustine, D. J. Trecker: *Oxidation*, Dekker, New York 1971; c) K. B. Wiberg: *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1965; d) D. J. Hucknall: *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1974.
- [267] R. G. R. Bacon, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 140.
- [268] a) J. Weiss, *Nature 181* (1958) 825; b) D. R. Stranks, J. K. Yandell, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 840; c) A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. 1961*, 5549; d) N. Sutin, *Annu. Rev. Nucl. Sci.* 12 (1962) 185.
- [269] R. Kossai, J. Simonet, G. Dauphin, *Tetrahedron Lett.* 1980, 3575.
- [270] Bestätigt sich die in [269] erwähnte Hypothese, so wäre es interessant, andere Beispiele für die Funktion von H^+ als Acceptor in ETC-S-Prozessen zu finden.
- [271] J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 139.
- [272] E. B. Fleischer, M. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3784.
- [273] C. J. Weschler, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 139.
- [274] S. B. Butts, D. F. Shriner, *J. Organomet. Chem.* 169 (1979) 191.
- [275] T. Matsubara, C. Creutz, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6255.
- [276] R. P. Cheney, M. Z. Hoffman, J. A. Lust, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1177.
- [277] I. J. Itzkovich, J. A. Page, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2743.
- [278] J. Halpern, R. Cozens, *Coord. Chem. Rev.* 16 (1975) 147.
- [279] Siehe [85c], S. 211.
- [280] J. Halpern, *Q. Rev. Chem. Soc.* 15 (1961) 207.
- [281] L. G. Carpenter, M. H. Ford-Smith, R. P. Bell, R. W. Dodson, *Discuss. Faraday Soc.* 29 (1960) 92.
- [282] a) J. W. Sease, R. C. Reed, *Tetrahedron Lett.* 1975, 396; b) C. D. Ritchie, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1281.
- [283] E. N. Gladyshev, P. I. Bayushkin, V. S. Sokolov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1978, 685.
- [284] P. J. Krusic, P. J. Fajan, J. San Filippo, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 250 (keine Kettenreaktion; als Donoren reagieren hier Metallate).
- [285] N. Kornblum, F. W. Stuchal, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1804.
- [286] H. W. Pinnick, Ph. D. Thesis, Purdue University 1972.
- [287] G. Boekstein, W. G. Voncken, E. H. J. M. Jansen, H. M. Buck, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 93 (1974) 69.
- [288] O. A. Ptitsyna, M. E. Pudeeva, O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 168 (1965) 595.
- [289] F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5614.
- [290] B. Miller, *Top. Phosphorus Chem.* 2 (1965) 133.
- [291] J. F. Bunnett, J. E. Swartz, 175th National Meeting of the American Chemical Society, Anaheim, CA, März 1978, Abstr. ORGN 30.
- [292] J. F. Bunnett, R. H. Weiss, *Org. Synth.* 58 (1979) 134.
- [293] J. F. Bunnett, X. Creary, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3611.
- [294] A. B. Pierini, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4667.
- [295] M. L. Poutsma, *Science 157* (1967) 997.
- [296] V. L. Heasley, G. E. Heasley, S. K. Taylor, C. L. Frye, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 2967.
- [297] I. J. Borowitz, H. Parnes, E. Lord, K. Chunyee, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6817.
- [298] I. P. Beletskaya, V. N. Drozd, *Russ. Chem. Rev.* 48 (1979) 431.
- [299] D. Griller, K. V. Ingold, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 317.
- [300] J. M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 323.
- [301] R. W. Alder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1184.
- [302] Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part II: Heterogeneous Catalysis. International Union of Pure and Applied Chemistry (1976).
- [303] M. Chanon, K. Purcell, J. K. Kochi, *Struct. Bonding*, im Druck, 180 Literaturzitate.
- [304] M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, im Druck, 440 Literaturzitate.
- [305] M. Chanon, M. Julliard, *Chem. Rev.*, im Druck, 450 Literaturzitate.
- [306] G. A. Russell, B. Mudryk, M. Jawdosiuk, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4610.
- [307] N. Kornblum, P. Akermann, R. T. Swiger, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5296.
- [308] R. D. Cannon: *Electron Transfer Reactions*, Butterworth, London 1980, 1131 Literaturzitate.
- [309] G. B. Schuster, *Tetrahedron Rep.*, im Druck.
- [310] N. Kornblum: The Nitro Group, in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups*, Wiley, New York, im Druck.
- [311] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.